

Série A N° 2.244

N° d'ordre

3.115

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ODILE CHOLET-COQUELLE

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COUCHES OXYDÉES
FORMÉES SUR LE FER A HAUTE TEMPÉRATURE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 26 Juin 1947 devant la Commission d'Examen.

MM. PASCAL *Président*

LAVAL }
CHAUDRON } *Examineurs*

1947

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES COUCHES OXYDÉES FORMÉES SUR LE FER
A HAUTE TEMPÉRATURE

Série A N° 2.244

N° d'ordre

3.115

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ODILE CHOLET-COQUELLE

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COUCHES OXYDÉES
FORMÉES SUR LE FER A HAUTE TEMPÉRATURE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 26 Juin 1947 devant la Commission d'Examen.

MM. PASCAL

Président

LAVAL

CHAUDRON

} *Examineurs*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. J. CABANNES

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM	T	Botanique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	PLANTEFOL	T	Botanique.
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.	CABANNES	T	Recherches physiques.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.	GRASSÉ	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.	PRÉVOST		Chimie organique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
ROBERT LÉVY	T	Physiologie comparée.	CHAUDRON	T	Chimie
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.	WYART		Minéralogie.
Ch. JACOB	T	Géologie.	TEISSIER	T	Zoologie.
P. PASCAL	T	Chimie générale.	MANGENOT	T	Biologie végétale.
M. FRÉCHET	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique	P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	MONNIER		Physiologie générale.
H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.	PIVETEAU		Géologie.
FOCH	T	Mécanique expérimentale des fluides.	ROCARD	T	Physique.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	H. CARTAN		Calcul différentiel.
De BROGLIE	T	Théories physiques.	SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.
JOB	T	Chimie générale.	LAFFITTE		Chimie (P.C.B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	LERAY		Mécanique théorique des fluides.
VILLEY	T	Mécanique appliquée.	FAVART		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
COMBES	T	Physiologie végétale.	COULOMB	T	Physique du globe.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	M ^{me} COUSIN		Biologie animale (P.C.B.).
PÉRÈS	T	Mécanique rationnelle.	CHRÉTIEN		Analyse et mesures chimiques.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.	DRACH		Evolution des êtres organisés.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.	EPHRUSSI	T	Génétique.
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.).	WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	KASTLER		Physique.
CHAZY	T	Mécanique analytique.	BAUER	T	Chimie-Physique.
H. GAULT	T	Chimie appliquée.	RIVIÈRE		Géologie (P. C. B.).
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	GAUTHERET		Biologie Végétale (P.C.B.).
DUPONT	T	Théories chimiques.	LUCAS		Physique.
LANQUINE	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	MAX MORAND		Physique.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	ARNULF		Optique appliquée.
BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.	A. THOMAS		Zoologie.
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.	SOLEILLET		Physique.
G. DARMOIS	T	Mathématiques générales.	FORTE		Mécanique expérimentale des fluides.
CHATTON	T	Biologie maritime.	DANJON	T	Astronomie.
AUBEL	T	Chimie biologique.	FROMAGEOT		Chimie Biologique.
Jacques BOURCART		Géographie physique et Géologie dynamique.	LAPORTE		Physique générale et Radioactivité.

Secrétaire Ch. MONIER



TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION	9
PREMIERE PARTIE	
<i>Influence de la température sur la structure micrographique</i>	15
CHAPITRE PREMIER	
<i>Etude détaillée d'une pellicule d'oxydation obtenue à la température de 850°</i>	19
CHAPITRE II	
<i>Etude des pellicules formées à des températures inférieures à 850°</i>	22
§ 1 — Pellicules formées à des températures comprises entre 850° et 780° ..	22
§ 2 — Pellicules formées à des températures comprises entre 780° et 700° ..	23
§ 3 — Pellicules formées à des températures inférieures à 700°	25
CHAPITRE III	
<i>Structure des pellicules formées à des températures supérieures à 850°</i>	27
§ 1 — Pellicules formées à la température de 900°	27
§ 2 — Pellicules formées à des températures comprises entre 950° et 980° ..	29
§ 3 — Pellicules formées à des températures supérieures à 980°	31
CHAPITRE IV	
<i>Interprétation des changements d'aspect aux différentes températures</i>	35
§ 1 — Etude quantitative des modifications de la pellicule en fonction de la température	35
§ 2 — Interprétation des résultats. Importance de la transformation $\alpha - \gamma$ du fer	39
§ 3 — Expériences particulières	40
DEUXIEME PARTIE	
<i>Etude de l'oxydation isotherme</i>	45
CHAPITRE PREMIER	
<i>Etude isotherme de l'épaisseur totale et de l'épaisseur de la couche FeO</i>	48
§ 1 — Croissance isotherme de l'épaisseur totale	48
§ 2 — Croissance isotherme de la couche de FeO	51

	PAGES
CHAPITRE II	
<i>Etude isotherme des couches d'oxydes supérieurs</i>	55
§ 1 — Croissance isotherme de la couche de Fe_2O_3	55
§ 2 — Croissance isotherme de la couche de Fe_3O_4	56
CHAPITRE III	
<i>Interprétation des résultats. Recherche d'un mécanisme de l'oxydation</i>	59
§ 1 — Etude des mécanismes d'oxydation	59
§ 2 — Influence de la température sur la diffusion. Calcul de la chaleur de diffusion	63
CHAPITRE IV	
<i>Le problème des temps courts</i>	67
§ 1 — Anomalie de structure au point A_3	67
§ 2 — Période d'induction	70
TROISIEME PARTIE	
<i>Influence du travail mécanique à froid sur la vitesse d'oxydation superficielle du fer pur</i>	73
CHAPITRE PREMIER	
<i>Influence de l'état de surface</i>	77
CHAPITRE II	
<i>Influence d'un écrouissage par traction</i>	80
§ 1 — Examen aux rayons X	81
§ 2 — Vitesses d'oxydation	82
CHAPITRE III	
<i>Influence d'un écrouissage par laminage</i>	85
§ 1 — Examen aux rayons X	85
§ 2 — Vitesses d'oxydation	87
CHAPITRE IV	
<i>Interprétation des résultats</i>	89
§ 1 — Essais de traction	89
§ 2 — Essais de laminage	91
§ 3 — Essais sur les états de surface	92
CONCLUSION	95
BIBLIOGRAPHIE	99

INTRODUCTION

Depuis une vingtaine d'années environ, l'étude cinétique de l'oxydation des métaux a été l'objet des travaux de nombreux chercheurs, tant en France qu'à l'étranger. Les premiers travaux dont l'importance a été considérable, et qui durant longtemps ont fait autorité, sont ceux de PILLING et BEDWORTH (1) qui les premiers tentèrent une généralisation et mirent en évidence l'influence de la densité relative du métal et de son oxyde sur l'efficacité protectrice de la couche d'oxyde; leur grand mérite est d'avoir signalé pour la première fois le rôle joué par la diffusion dans le processus d'oxydation. Depuis lors, les travaux se succèdent, concernant l'oxydation de nombreux métaux tels que le cuivre (2), l'aluminium (3), le nickel (4), le cobalt (5), le fer (6), le zinc (7). Tous ces travaux ont prouvé que les métaux obéissent, pour l'oxydation, à trois grandes lois générales : si e est l'épaisseur de la couche oxydée et t la durée d'oxydation, on a les trois équations :

$$\begin{aligned} e &= k_1 t \\ e^2 &= k_2 t + k_3 \\ e &= k_4 \log (k_5 t + k_6) \end{aligned}$$

où $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$ sont des constantes.

La loi linéaire $e = k_1 t$ est suivie par tous les métaux légers dont les oxydes ont un volume inférieur à celui du métal. Le coefficient d'expansion $\frac{M'd}{Md}$.

(M masse atomique du métal, d sa sensité relative).

(M' masse moléculaire de l'oxyde, d' sa densité relative) est inférieur à 1. La couche oxydée est poreuse, laisse passer librement l'oxygène, et le phénomène est régi par la vitesse d'oxydation du métal qui est constante à une température donnée.

Les métaux dont l'oxyde occupe un volume supérieur à celui du métal correspondant obéissent à la loi parabolique $e^2 = k_2 t + k_3$

La vitesse de croissance de la couche oxydée est inversement proportionnelle à l'épaisseur de cette couche et dépend des vitesses relatives de diffusion de l'oxygène et du métal considéré dans la couche oxydée. Un grand nombre de métaux, en particulier le cuivre (8), le fer (9), le nickel (10), le cobalt (11), suivent cette loi. D'après certains auteurs (12), l'établissement de cette loi dépend des conductivités ionique et électronique de la couche oxydée.

La loi logarithmique $e = k_4 \log (k_5 t + k_6)$ gouverne l'oxydation des métaux pour lesquels s'établit dans la couche oxydée une diffusion interstitielle du métal; elle n'a été étudiée jusqu'ici d'une manière approfondie que pour le zinc (13).

Signalons enfin que, pour certains métaux, les couches oxydées n'ont ni conductivité ionique, ni conductivité électronique, ni possibilité de diffusion interstitielle. Certains de ces métaux donnent des films protecteurs minces dont l'épaisseur tend rapidement vers une limite, limite expliquée par la théorie de MOTT (14), tandis que d'autres donnent, pour les courbes de croissance de la couche oxydée, des courbes en paliers, qu'il est, dans l'état actuel des choses, difficile d'expliquer.

Remarquons en dernier lieu qu'un même métal peut s'oxyder selon l'une ou l'autre de ces lois suivant les conditions d'oxydation, la température d'oxydation, ou, à une même température, suivant la durée d'oxydation; tel est le cas du cuivre, qui obéit, suivant certains auteurs (15), à la loi parabolique au début de l'oxydation, puis à la loi logarithmique quand augmente l'épaisseur de la couche protectrice.

Signalons également parmi les travaux dignes d'intérêt celui de KRUPKOWSKI et JASZCZUROWSKI (16), qui ont tenté de définir les chaleurs de diffusion.

Parmi les nombreux travaux concernant l'oxydation des métaux, ceux qui ont trait à l'étude de l'oxydation du fer tiennent une place de choix, à la fois par leur nombre et par leur importance. Les raisons qui ont motivé ces recherches sont à la fois d'ordre technique et d'ordre scientifique.

Au point de vue technique, le fer et les alliages dans lesquels il prédomine sont tous sensibles aux agents de corrosion et en particulier à l'oxydation. Leurs qualités mécaniques étant par ailleurs remarquables, on a cherché à accroître leur résistance à la corrosion soit par des additions convenables d'éléments moins oxydables, soit par des traitements superficiels judicieusement choisis. La connaissance du mécanisme de l'oxydation du fer ne pouvait que faciliter les recherches entreprises dans cet ordre d'idées.

Au point de vue scientifique, l'oxydation du fer a également attiré l'attention de nombreux chercheurs. En effet, c'est, avec le manganèse, celui des métaux usuels qui a le plus grand nombre d'oxydes différents, dont les domaines d'existence et les propriétés physiques et chimiques sont maintenant bien connus grâce en particulier aux travaux de CHAUDRON et de ses collaborateurs (17).

Nous retrouvons parmi les chercheurs qui se sont penchés sur cette étude de l'oxydation du fer, de nombreux noms déjà cités précédemment. Pour la période antérieure à 1934, une étude de PORTEVIN, PRETET et JOLIVET (18) donne un résumé de tous les travaux parus jusqu'alors. Parmi ceux-ci, il convient de citer tout spécialement les articles de PILLING et BEDWORTH (1) en 1923 et de PFEIL (19) qui de 1929 à 1931, montre que la diffusion à l'intérieur de la pellicule est bilatérale, mais que celle de l'oxygène joue un rôle secondaire vis-à-vis de celle du métal.

En 1934, PORTEVIN, PRETET et JOLIVET (18) reprennent tous les travaux effectués jusqu'alors et les complètent par une étude cinétique approfondie de

la réaction globale d'oxydation à différentes températures. Après avoir défini la variation du coefficient de diffusion avec la température, ils étudient de même l'oxydation de différents alliages de fer avec le silicium, le chrome et l'aluminium.

Après eux, tandis que KRUPKOWSKI et JASZCZUROWSKI (16) essayent de définir les chaleurs de diffusion de la pellicule d'oxydes formée sur le fer, FISCHBECK et SCHEIL (20) tentaient d'expliquer la formation successive des différents oxydes au cours du temps.

Depuis l'apparition des méthodes de diffraction électronique, les recherches se sont orientées dans le sens de l'étude des pellicules très minces qui ne peuvent être analysées par d'autres méthodes. C'est ainsi que NELSON (21), JACKSON et QUARREL (22), MEHL (23) étudient le processus d'oxydation dès son début, et à basse température le plus souvent, et constatent ainsi qu'il est en relation étroite avec la structure cristallographique du métal et l'état de sa surface. A ce même groupe, se rattachent les travaux de MILEY et EVANS (24) sur la passivation des métaux.

Depuis peu, les recherches sont facilitées par la réalisation de la thermobalance CHEVENARD (25) qui permet d'obtenir le tracé automatique des courbes oxydation-temps.

Comme nous le voyons, la plupart des recherches qui ont été faites jusqu'à présent sur l'oxydation du fer pur ont été effectuées par des méthodes cinétiques globales — mesures de volumes d'oxygène absorbé ou de gain de poids de l'échantillon oxydé — ou ont porté sur des films minces formés par oxydation superficielle du fer pendant quelques secondes ou quelques minutes au plus, à différentes températures, ou par trempe des aciers, films étudiés par la diffraction électronique.

Le but que nous nous proposons en commençant cette étude était tout autre, puisqu'il s'agissait d'abord de pellicules épaisses — l'épaisseur variant de $50\ \mu$ à $500\ \mu$ et plus — obtenues par des oxydations de longues durées à l'air et à haute température. Nous cherchions, en nous appuyant sur des résultats obtenus dans le même laboratoire, à établir de façon précise la structure de la pellicule formée par oxydation du fer à l'air et à haute température, et à définir l'influence des facteurs de structure — structure du métal et structure des oxydes — sur la croissance de la pellicule et de ses différentes couches d'oxyde. CHAUDRON (26), puis MICHEL (Mme A.), BÉNARD et CHAUDRON (27) ont en effet établi récemment grâce à l'analyse thermomagnétique que les trois oxydes FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 se forment simultanément, mais que leurs proportions relatives varient beaucoup avec la température.

Nous avons utilisé de façon systématique dans cette étude la méthode micrographique qui nous permettait, non seulement de connaître exactement la structure de la pellicule, mais aussi de mesurer les épaisseurs des différentes couches et de suivre leurs variations avec le temps ou la température.

Notre étude se subdivise en trois parties. Dans la première, nous étudierons l'influence de la température sur la structure des pellicules, et nous démontrerons l'importance de la transformation allotropique du fer au point A_3 vis-à-vis du processus d'oxydation; nous indiquerons également l'influence d'un autre facteur, celui de la solubilité du fer dans FeO .

Dans une seconde partie nous étudierons, pour chaque température considérée, la loi de croissance des différentes couches en fonction du temps. Les faisceaux d'isothermes ainsi obtenus nous permettront de chercher la loi de variation du coefficient de diffusion avec le temps, loi de la forme :

$$K = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$$

et de calculer la chaleur de diffusion du fer dans FeO . Nous étudierons également le problème qui se pose quand il s'agit d'expliquer la difficulté d'obtenir des résultats reproductibles lorsqu'on considère des pellicules de faibles durées d'oxydation (inférieures à 1 heure).

Dans la troisième partie, nous chercherons à définir l'influence que peut avoir le travail mécanique à froid du fer sur sa vitesse d'oxydation; dans ce but, nous étudierons d'abord l'influence d'un écrouissage superficiel par polissage mécanique, puis celle d'un écrouissage à cœur du métal par traction, puis celle du laminage à froid.

Je tiens ici à exprimer toute ma gratitude à M. CHAUDRON, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, Directeur du Laboratoire Central des Traitements Chimiques (C. R. N. S.) qui a bien voulu m'y accueillir et me faire profiter de ses conseils.

Je remercie M. BÉNARD, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon pour m'avoir orientée dans cette voie et guidée dans mes recherches, ainsi que M. LACOMBE, Maître de recherches au C. N. R. S. et mes anciens camarades de laboratoire pour l'appui qu'ils m'ont accordé.

J'exprime enfin ma reconnaissance à MM. les Membres du Jury qui ont bien voulu accepter mon travail et me réserver toute leur bienveillance.

PREMIÈRE PARTIE

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE
SUR LA
STRUCTURE MICROGRAPHIQUE

Comme nous venons de le voir, la plupart des recherches faites jusqu'ici sur l'oxydation superficielle du fer pur ont eu pour but d'étudier à diverses températures, la cinétique de la réaction considérée dans son ensemble. Cette étude doit être complétée, dans le cas d'un métal à valences multiples comme le fer, par une étude systématique de la formation des divers oxydes dans la pellicule, et de la variation avec la température de la structure de la couche oxydée, variation due à la présence de ces différents oxydes. C'est ce que nous allons tenter de faire dans cette première partie.

Le métal utilisé pour nos essais était du fer Armco en barres de 8 mm. Ces barres étaient laminées et réduites en plaquettes de 3 mm. d'épaisseur que l'on découpait ensuite en échantillons d'environ 1 cm. de large sur 2 cm. de long. Pour débarrasser la surface du métal de toute piqure et de toute trace d'oxyde, les échantillons subissaient un polissage mécanique aux papiers émeri 4 et 2; puis, ils étaient dégraissés par lavage à l'éther.

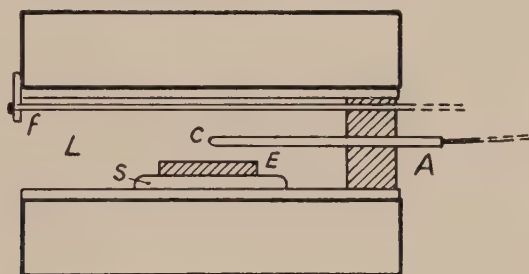


Fig. 1. — Dispositif utilisé (four Chévenard-Journier)

C couple thermo électrique	S support d'alumine ou de porcelaine
L tube laboratoire	E échantillon
A bouchon d'amiante	f fil dilatable pour la régulation

Ces plaquettes étaient oxydées dans un four électrique à résistance avec réglage automatique système Chévenard-Journier. Le tube laboratoire (de diamètre 35 mm., de longueur 280 mm.) était maintenu ouvert à une de ses extrémités et fermé à l'autre par un tampon d'amiante, de sorte que l'atmosphère s'y trouvait facilement renouvelée pendant l'oxydation.

La température repérée par un couple thermoélectrique dont la soudure chaude était placée au voisinage de l'échantillon, était maintenue constante à $\pm 5^\circ$ près. L'uniformité de la température était réalisée dans les mêmes limites sur toute la longueur de l'échantillon. Il était inutile de chercher une meilleure définition de la température d'oxydation, le dispositif devant assurer un brassage permanent de l'atmosphère au niveau du métal (*fig. 1*).

Pour effectuer l'oxydation de l'échantillon, celui-ci était placé sur un support de porcelaine dans la zone de température uniforme du four. La surface de l'échantillon examinée était celle qui se trouvait en contact direct avec l'atmosphère durant l'oxydation.

Après oxydation et refroidissement rapide à l'air, les plaquettes étaient préparées en vue de l'examen micrographique. En prenant toutes les précautions indiquées plus haut, et dans les conditions où nous avons opéré, on obtient des couches oxydées compactes dont la surface est lisse, la cassure brillante et la résistance mécanique élevée. Les échantillons micrographiques sont obtenus par enrobage dans l'alliage de Wood, et polissage par les méthodes habituelles. En général, la pellicule oxydée se détache du métal au refroidissement et on l'examine seule; mais dans certaines conditions que nous préciserons plus tard, la pellicule reste fortement adhérente au métal et il est alors nécessaire de polir l'ensemble métal-oxyde.

L'examen direct de la surface polie ne donne pas de renseignements sur la structure de la couche oxydée; elle indique seulement la présence éventuelle de cavernes, de fissures ou d'impuretés provenant des inclusions du métal. Il est nécessaire d'effectuer une courte attaque (1 à 3 minutes) dans l'acide chlorhydrique très dilué (1 goutte dans 30 cm³ d'eau distillée environ) pour faire apparaître la structure de la pellicule et permettre d'identifier les principaux constituants.

Un examen rapide des pellicules obtenues aux différentes températures montre que leur structure varie beaucoup avec la température, quant aux proportions des divers constituants qui sont toujours les mêmes, à savoir : FeO , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 . Nos essais ont porté sur des pellicules oxydées à des températures variant de 50° en 50°, depuis 650° jusqu'à 1050°, soit un intervalle de température de 400°. Nous étudierons d'abord une pellicule type, résultant d'une oxydation d'une durée de 5 heures à 850°, température à laquelle le phénomène est le plus facilement interprétable, puis nous suivrons les variations de l'aspect de cette pellicule avec la température en commençant par les températures inférieures à 850°, pour terminer par les températures supérieures à 850°, la durée d'oxydation de 5 heures étant assez prolongée pour permettre l'établissement de l'allure de régime. Enfin, nous donnerons une analyse quantitative des résultats qualitatifs obtenus dans les chapitres antérieurs.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DÉTAILLÉE D'UNE PELLICULE D'OXYDATION OBTENUE A LA TEMPÉRATURE DE 850°

La pellicule correspondant à la température de 850° adhère fortement au métal après refroidissement, si bien que l'on est obligé de polir et d'examiner l'ensemble métal-oxyde. Au microscope, le métal se présente avant l'attaque comme une surface blanche et brillante, tandis que la pellicule apparaît comme une bande grise et mate. On distingue dans celle-ci de longues fissures transversales, parallèles dans leur direction générale à la surface de contact métal-oxyde.

L'attaque micrographique à laquelle on procède ensuite fait apparaître la structure de la pellicule.

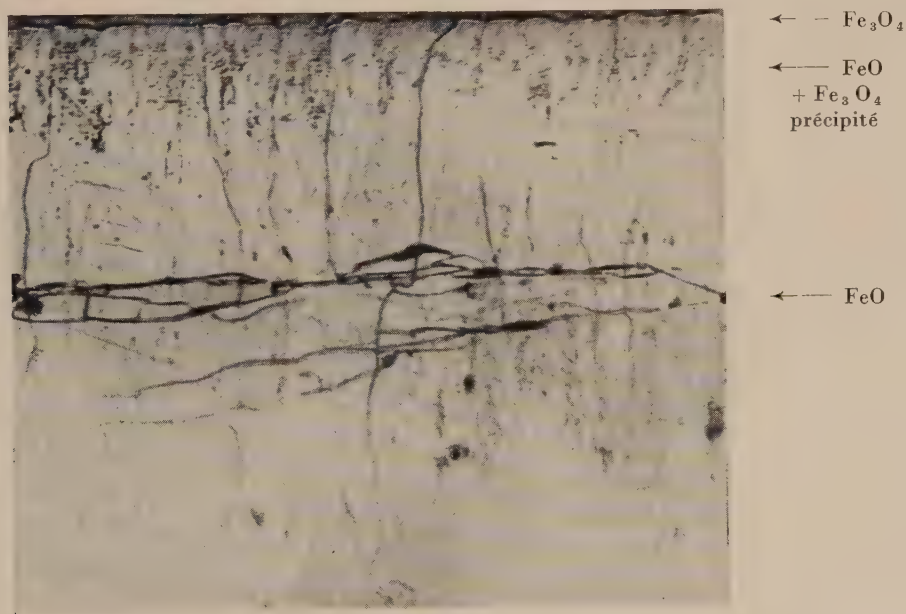


Fig. 2. — Pellicule oxydée 5 h. à 850°

De la face externe à la face interne, on distingue successivement :

1° *Une couche de Fe_3O_4 compacte*, assez mince, d'épaisseur remarquablement constante — environ 15μ — formée de cristaux s'étendant d'une face à l'autre et offrant l'aspect d'un pavage. Les lignes de contact Fe_3O_4 — air et FeO — Fe_3O_4 sont rectilignes.

2° *Une couche mixte*, dont le fond est entièrement constitué de cristaux volumineux de FeO , allongés suivant une direction perpendiculaire à la surface libre de la pellicule; sur ce fond, apparaît un semis de petits cristaux de Fe_3O_4 dont les dimensions diminuent quand on s'éloigne de la surface libre de la pellicule. Ces petits cristaux ont tendance à former des alignements, en particulier le long des joints des cristaux de FeO ; cependant, on rencontre parfois de ces alignements à l'intérieur des cristaux de FeO .

La ligne de contact entre cette couche et la couche de Fe_3O_4 est régulière et sensiblement rectiligne. Au voisinage de cette ligne, on distingue nettement sur la micrographie une zone étroite exempte de toute précipitation de Fe_3O_4 (liseré) (*fig. 2*).

L'épaisseur de cette couche mixte est d'environ 60μ , celle de la zone exempte de précipité d'environ 5μ .

3° *Une couche de FeO* , identique à la précédente, mais exempte de toute précipitation de Fe_3O_4 . Il n'y a d'ailleurs pas de solution de continuité entre cette couche et la précédente, les cristaux de Fe_3O_4 devenant de plus en plus fins jusqu'à disparition complète. Les cristaux de FeO se prolongent d'une couche à l'autre, et certains d'entre eux s'étendent depuis la surface de contact métal-pellicule jusqu'à la surface de contact couche mixte — Fe_3O_4 . L'épaisseur de la couche de FeO est d'environ 340μ , sensiblement six fois celle de la couche précipitée.

C'est à l'intérieur de cette couche de FeO que sont situées les grandes fissures transversales observées précédemment.

On ne peut déceler, sur la micrographie, la présence de la couche de Fe_2O_3 dont l'épaisseur est trop faible pour être visible au microscope avec les grossissements utilisés.

Le caractère remarquable de cette pellicule est la prédominance très nette de l'oxyde FeO qui, à lui seul, constitue plus de 80 % de la pellicule. Ce fait qui avait été signalé par BÉNARD (27) est dû, non pas tant à la difficulté qu'éprouverait l'oxygène à se frayer un chemin vers l'intérieur de la pellicule qu'à la diffusion très facile du fer vers l'extérieur. La vitesse de diffusion du fer est telle qu'on arrive à trouver une très forte proportion des oxydes inférieurs bien que la surface externe de la pellicule soit soumise de la part de l'atmosphère à une action oxydante énergique et continue. Pour préciser, on remarquera que les épaisseurs relatives des couches des différents oxydes varient approximativement en raison inverse de leur distance à la surface libre de la pellicule.

Fe ₂ O ₃	0 μ
Fe ₃ O ₄	14 μ
FeO + Fe ₃ O ₄ précipité.....	61 μ
FeO	342 μ

Il reste à déterminer la nature du précipité de Fe₃O₄ qui apparaît dans la couche 2. Ce précipité est dû à la saturation de la partie correspondante de la couche de FeO par l'oxygène qui diffuse à l'intérieur de la pellicule vers le métal, saturation qui disparaît lorsqu'on s'éloigne de la surface libre de la pellicule. La diminution des dimensions des petits cristaux de Fe₃O₄ quand on s'approche du métal est en bon accord avec cette hypothèse.

Il ne semble pas que cette précipitation puisse être attribuée, comme l'ont fait certains auteurs, à la décomposition du protoxyde au-dessous de 570° suivant la réaction :



lors du refroidissement de l'échantillon.

En effet, si la précipitation provenait d'une décomposition au cours du refroidissement, elle devrait s'accroître dans la partie interne de la couche de FeO la plus proche du métal, région qui se refroidit plus lentement lors du refroidissement de la pellicule. Or il n'en est rien. D'autre part, nous verrons plus loin que la précipitation peut devenir plus importante pour des températures voisines bien que la durée de refroidissement soit sensiblement la même, par suite de la variation d'autres facteurs tels que la solubilité du fer dans FeO, ou la vitesse de diffusion du fer à travers la surface de contact pellicule-métal.

Il nous reste à expliquer la présence des fissures longitudinales visibles sur la micrographie étudiée; elle est associée au fait que la pellicule est fortement adhérente au métal, même après refroidissement, et ne peut en être détachée. La différence de contraction entre le métal et les constituants de la pellicule, durant le refroidissement, différence due aux inégalités des coefficients de dilatation des divers corps en présence, crée des tensions qui se traduisent par l'apparition de fissures à l'intérieur de la pellicule, et non pas, comme à d'autres températures par le décollement de la pellicule du métal. Nous donnerons dans un chapitre ultérieur les raisons de ces différences de comportement.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES PELLICULES FORMÉES A DES TEMPÉRATURES INFÉRIEURES A 850°

Après avoir étudié en détail la structure d'une pellicule d'oxydation formée à la température de 850°, examinons comment varient les diverses couches constitutives de la pellicule avec la température.

Dans ce but, nous distinguerons trois zones de température correspondant à trois aspects caractéristiques des pellicules. Il est évident que ce découpage présente un caractère arbitraire, car il y a variation progressive des différents aspects de la pellicule avec la température et non passage brusque d'un aspect à l'autre. Aussi, les températures choisies comme limites des zones étudiées ne sont-elles données qu'à titre d'indication, et dans le but de simplifier l'étude du phénomène, très complexe en lui-même.

§ 1. — PELLICULES FORMÉES A DES TEMPÉRATURES COMPRISES ENTRE 850° ET 780°

Dans tout cet intervalle de température, la pellicule reste fortement adhérente au métal après refroidissement et ne peut en être détachée. Les micrographies doivent être faites sur l'ensemble métal-oxyde, ce qui complique le polissage, car la dureté du métal est différente de celles des oxydes, elles-mêmes différentes les unes des autres; il s'ensuit qu'on obtient, dans cette zone de température, des micrographies presque toujours rayées et par suite moins bonnes pour l'observation et la reproduction.

Dans cet intervalle, l'aspect général ne se trouve guère modifié par rapport à celui de la pellicule formée à 850°. On distingue toujours de la surface libre vers le métal, trois couches successives qui sont :

1° *Une couche de Fe_3O_4 mince, compacte et régulière.*

2° *Une couche mixte dont le fond est formé de gros cristaux allongés de FeO , au milieu desquels apparaît une précipitation serrée de fins cristaux de Fe_3O_4 dont les dimensions diminuent quand on se rapproche du métal.*

3° Une couche de FeO , constituant la majeure partie de la pellicule, formée de grands cristaux s'étendant souvent de la surface du métal à la couche de Fe_3O_4 , et dans laquelle on observe les fissures longitudinales attribuées plus haut à la différence de contraction entre le métal et les oxydes lors du refroidissement.

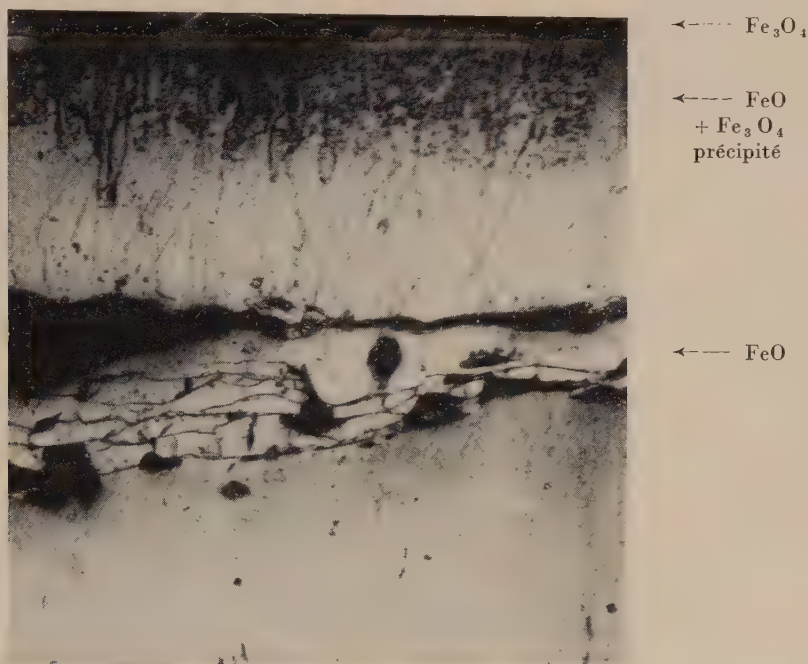


Fig. 3. — Pellicule oxydée 5 h. à 800°

Il faut noter que, lorsque la température diminue, les épaisseurs relatives des différentes couches varient peu :

3 % de Fe_3O_4 à 850° — 3 % à 800°

14 % de couche mixte ($\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ précipitée) à 850° — 13 % à 800°

80 % de FeO à 850° — 81 % à 800° .

L'aspect général (fig. 3) varie donc peu à l'intérieur de cette zone. Il est caractérisé par la forte adhérence au métal, la présence de fissures longitudinales dans la couche de FeO , une forte proportion de FeO (80 %) et une précipitation peu abondante de cristaux de Fe_3O_4 dans la partie externe de la couche de FeO .

§ 2. — PELLICULES FORMÉES A DES TEMPÉRATURES COMPRISES ENTRE 780° ET 700° .

Dans cet intervalle de température, la pellicule commence à se détacher du métal après refroidissement, et cela d'autant mieux que la température est

plus basse. Difficilement détachée à 750°, elle se sépare spontanément de son support métallique à 700°. Simultanément, on assiste à la disparition progressive des fissures longitudinales observées dans l'intervalle de température étudié précédemment; encore nettement visibles à 750°, ces fissures ont presque totalement disparu à 700°. Ce fait démontre bien que ces fissures se produisent au cours du refroidissement lorsque la pellicule adhère au métal.

Comme précédemment, on distingue dans la pellicule trois couches successives (*fig. 4*) :

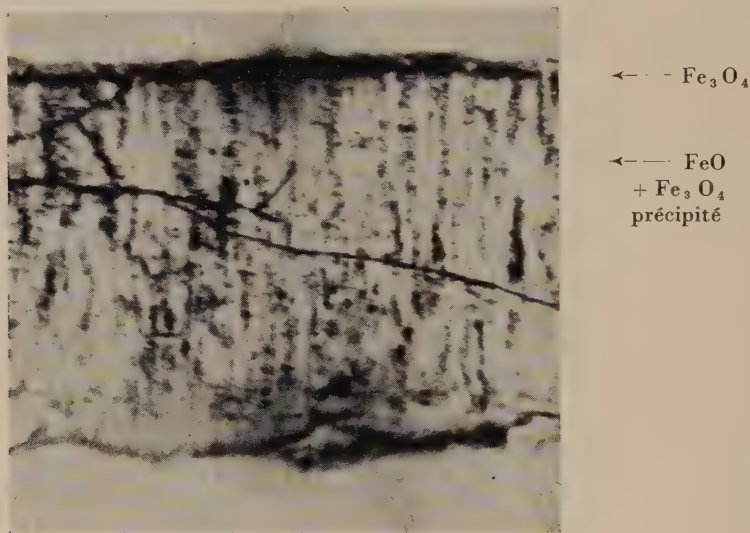


Fig. 4. — Pellicule oxydée 5 h. à 700°

- 1° La couche de Fe_3O_4 .
- 2° La couche mixte.
- 3° Une couche mince de FeO .

Mais les proportions de ces constituants sont très différentes de ce qu'elles étaient à 850°. La couche mixte ($\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ précipité) prend une importance considérable, et le précipité envahit la majeure partie de la pellicule, ne laissant qu'une très mince couche de FeO exempte de précipité au voisinage de la surface de contact métal-pellicule. Ce phénomène (envahissement de la pellicule par la couche mixte) prend d'ailleurs plus d'importance à mesure que la température décroît comme le démontrent les chiffres suivants, donnant les épaisseurs relatives de la couche mixte aux différentes températures :

à 800°	13 %
à 750°.....	77 %
à 700°	81 %

Nous avons donné l'épaisseur relative correspondant à 800° pour donner une idée de la variation d'allure du phénomène dans les deux intervalles de température.

De plus, la précipitation de Fe_3O_4 dans FeO devient très abondante et très fine.

On ne distingue pas, sur les micrographies des pellicules formées dans cet intervalle de températures la présence d'une couche de Fe_2O_3 , mais tandis que les pellicules formées entre 780° et 850° avaient une surface externe gris mat, les pellicules formées entre 780° et 700° ont une surface externe qui a un aspect velouté et rougeâtre, dû à la présence d'une mince couche superficielle de Fe_2O_3 extrêmement friable. Cet aspect velouté se distingue d'autant plus nettement que la température est plus basse.

Les micrographies des pellicules formées dans cette zone de température sont d'un gris sombre, presque noires et difficiles à observer, fait dû à la présence sur la presque totalité de la pellicule du précipité abondant de Fe_3O_4 .

§ 3. — PELLICULES FORMÉES A DES TEMPÉRATURES INFÉRIEURES A 700°

Les pellicules formées à des températures inférieures à 700° sont peu épaisses, même après une oxydation de 5 h. (25μ à 650°); elles se détachent spontanément du métal après refroidissement, et leur faible épaisseur les rend difficiles à manipuler avant l'enrobage dans l'alliage de Wood. Elles ont un aspect velouté et leur surface est rougeâtre, fait caractérisant la présence d'une mince couche superficielle de Fe_2O_3 pulvérulent.

A cette température, on ne distingue plus, dans la pellicule, que deux couches superposées (*fig. 5*), à savoir :

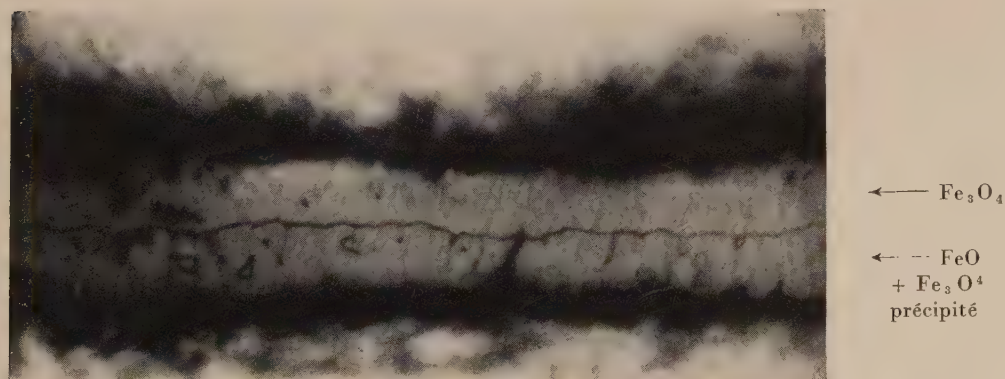


Fig. 5. — Pellicule oxydée 5 h. à 650°

1° Une couche de Fe_3O_4 compacte, assez épaisse et dont la limite inférieure est très irrégulière.

2° Une couche mixte dont le fond est formé de cristaux de FeO allongés depuis la surface de contact métal-pellicule jusqu'à la limite inférieure de la couche de Fe_3O_4 , et parsemés sur toute leur étendue de petits cristaux de Fe_3O_4 disposés irrégulièrement.

L'aspect des pellicules obtenues dans cette zone de température diffère donc profondément de ceux observés jusqu'ici, et cela en deux points :

— La couche de Fe_3O_4 prend une importance considérable (36 % de l'épaisseur de la pellicule contre 7 à 8 % dans les autres zones de températures) et sa limite inférieure est très irrégulière alors que précédemment elle était régulière et presque rectiligne.

— On ne peut plus faire de distinction entre la couche mixte ($\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ précipité) et la couche de FeO proprement dite, les petits cristaux de Fe_3O_4 se trouvant dispersés irrégulièrement dans la couche de FeO .

Nous observons donc, pour des températures un peu inférieures à 700° , un aspect encore différent des deux autres aspects observés. Nous donnerons ultérieurement les raisons de ces changements d'aspect pour une même durée d'oxydation avec la température.

Aux températures inférieures à 570° , on n'obtient plus de protoxyde FeO en raison de l'instabilité de cet oxyde qui se décompose suivant la réaction :



résultat acquis dès 1923 à la suite des travaux de CHAUDRON (28). En outre, à des températures relativement peu élevées les possibilités de la méthode micrographique se trouvent très restreintes, les pellicules obtenues au bout de quelques heures d'oxydation ayant une épaisseur très faible, par suite du ralentissement considérable des vitesses de réaction et de diffusion quand la température s'abaisse.

CHAPITRE III

STRUCTURE DES PELLICULES FORMÉES A DES TEMPÉRATURES SUPÉRIEURES A 850°

Après avoir étudié en détail la structure d'une pellicule formée à 850°, et au-dessous, examinons quels sont les changements d'aspect qui peuvent affecter cette structure quand on opère à des températures supérieures à 850°.

Dans ce but, nous distinguerons comme précédemment différentes zones de températures auxquelles correspondent des structures différentes. Là encore, cette division est quelque peu arbitraire du fait de la continuité des phénomènes. Nous étudierons cependant en détail la structure de la pellicule qui se forme à 900°, c'est-à-dire au voisinage du point A_3 (transformation $\alpha - \gamma$ du fer). Nous verrons en effet que la pellicule formée à cette température présente des particularités intéressantes.

§ 1. — PELLICULES FORMÉES A LA TEMPÉRATURE DE 900°

Tandis que les pellicules formées à des températures inférieures à 850° étaient fortement adhérentes au métal et ne pouvaient en être détachées, même après refroidissement, la pellicule formée à 900° se détache spontanément du métal au refroidissement. Assez épaisse (640 μ après 5 heures d'oxydation), sa surface est lisse et gris mat, sa cassure nette et brillante. Il faut noter, cependant que, pour avoir des pellicules compactes dont la surface externe ne présente pas de boursofflures, il faut suivre rigoureusement les indications données précédemment : polissage prolongé aux papiers émeri 4 et 2, et lavage à l'éther.

La pellicule ainsi formée est parfaitement compacte. Depuis la surface externe jusqu'à la surface interne, on distingue 4 couches superposées (*fig. 6*) :

1° Une couche de Fe_2O_3 continue, dont la surface externe est assez irrégulière, couche assez mince dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques μ .

2° Une couche de Fe_3O_4 compacte, d'épaisseur constante (environ 20 μ , 3 % de l'épaisseur totale de la pellicule) et dont la limite inférieure est très régulière et rectiligne.

3° Une couche mixte dont le fond est formé de cristaux importants de FeO allongés perpendiculairement à la surface libre; sur ce fond, on voit appa-

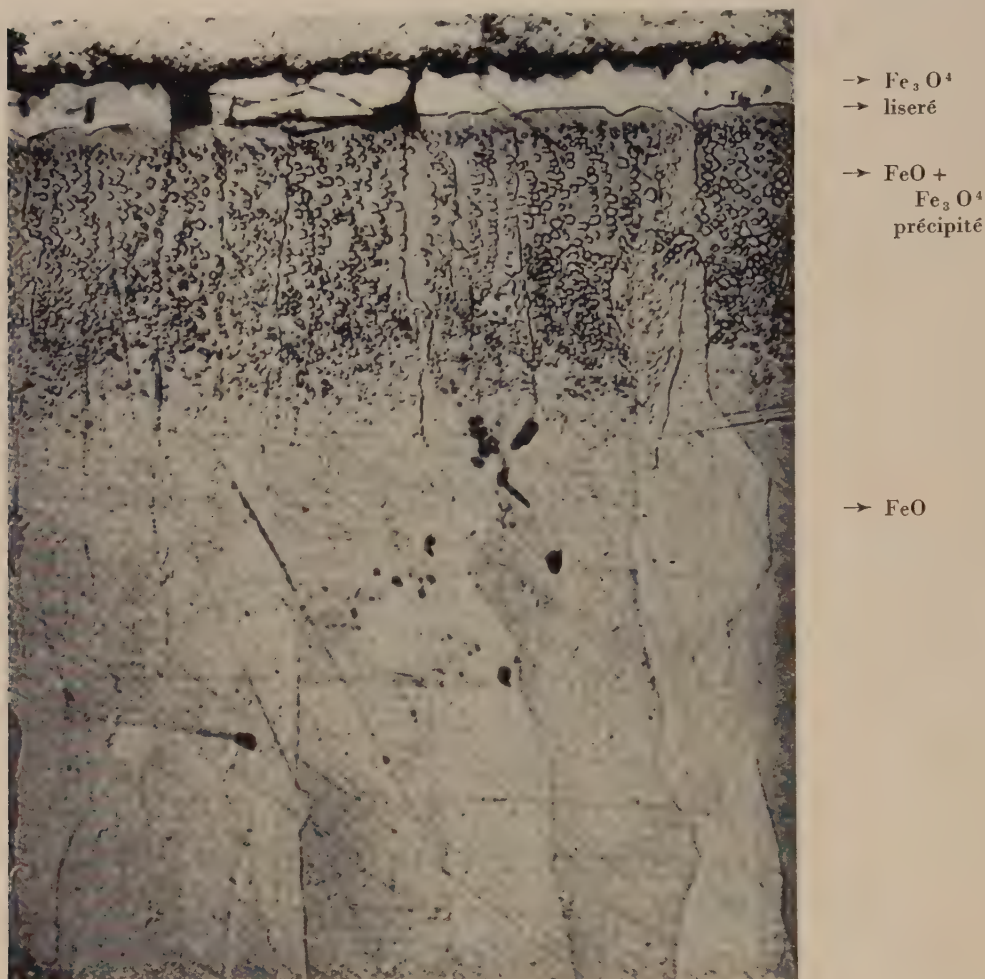


Fig. 6. — Pellicule oxydée 5 h. à 900°

raître de fins cristaux de Fe_3O_4 dont les dimensions diminuent quand on va de la face externe de la pellicule à la surface du métal; ces cristaux ont tendance à former des alignements coïncidant avec les joints des grains de FeO, mais on rencontre aussi de ces alignements à l'intérieur des grains de FeO. On constate de plus qu'au voisinage de la surface de contact couche mixte-couche de Fe_3O_4 , toute précipitation est absente des cristaux de FeO, formant un liseré analogue à celui déjà observé sur la pellicule de 850° et ayant sensiblement la même épaisseur.

4° Une couche de FeO identique à la précédente, mais exempte de précipité de Fe_3O_4 . Il n'y a pas de solution de continuité entre les couches 3 et 4, le précipité disparaît progressivement. Les cristaux de FeO se prolongent d'une couche à l'autre, certains s'étendant depuis la surface de contact métal-pellicule jusqu'à la surface de contact couche mixte- Fe_3O_4 . Cette couche de FeO constitue une grande partie de la pellicule elle-même.

On voit donc que la pellicule formée après 5 heures d'oxydation à 900° ressemble beaucoup à la pellicule formée dans les mêmes conditions à 850° . Mais si elle a le même aspect général, elle en diffère cependant par plusieurs points :

a) Apparition d'une couche de Fe_2O_3 très mince (0,4 % environ de la pellicule) qui n'existait pas sur la pellicule formée à 850° .

b) Augmentation, en épaisseur relative, de la couche de Fe_3O_4 (environ 4 % contre 3 % à 850°).

c) Accroissement de la couche mixte ($\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ précipité) (27 % contre 14 % à 850°).

d) Corrélativement, diminution de l'épaisseur de la couche de FeO (66 % contre 81 % à 850°).

En résumé, la pellicule d'oxydation formée à la température de 900° se différencie de celle formée à 850° par l'augmentation de la proportion des oxydes supérieurs et par la régression simultanée des oxydes inférieurs. Nous donnerons dans un chapitre ultérieur une interprétation de ces résultats.

§ 2. — PELLICULES FORMÉES A DES TEMPÉRATURES COMPRISES ENTRE 900° ET 980°

Les pellicules formées dans cet intervalle de températures sont épaisses et n'adhèrent pas au métal dont elles se détachent spontanément après refroidissement; leur surface est lisse et gris mat; il est assez difficile d'obtenir une pellicule présentant une surface lisse, et il est nécessaire de procéder avec grand soin à la préparation de l'échantillon à oxyder, sous peine d'obtenir des boursoffures.

Une pellicule compacte et à cassure brillante formée à 950° présente à l'examen au microscope trois couches successives superposées (*fig. 7*) :

1° Une couche de Fe_2O_3 compacte, assez épaisse, à limite supérieure (surface externe de la pellicule) assez irrégulière.

2° Une couche de Fe_3O_4 très épaisse, dont la limite supérieure (surface de contact Fe_3O_4 — Fe_2O_3) et la limite inférieure sont assez irrégulières. Cette couche de Fe_3O_4 n'a plus la compacité qu'elle avait au-dessous du point A_3 ;

elle présente de nombreuses cavernes de forme quelconque, réparties sensiblement de la même façon dans toute l'épaisseur de la couche.

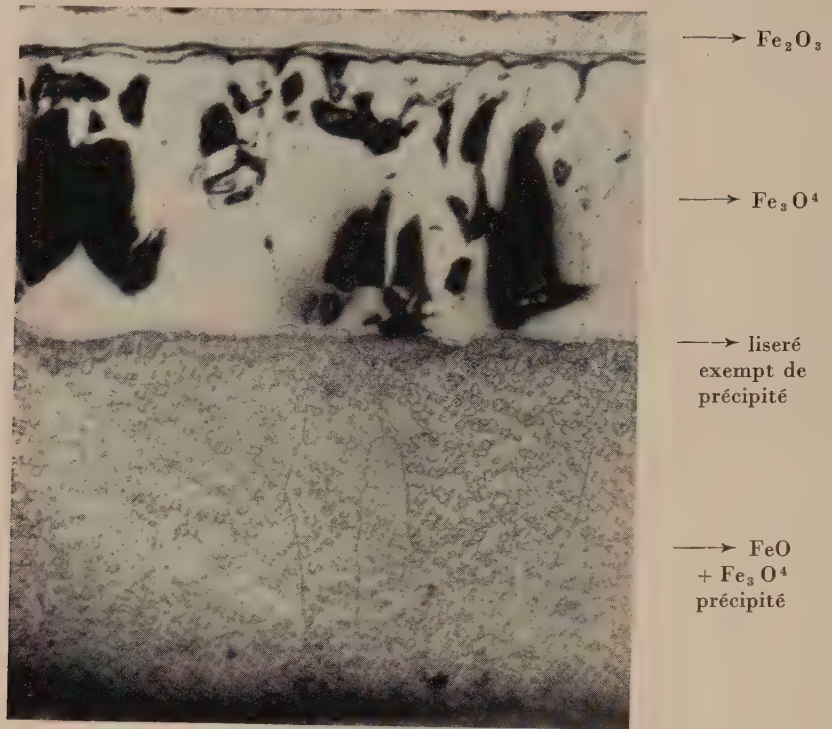


Fig. 7. — Pellicule oxydée 5 h, à 950°

3° Une couche mixte dont le fond est formé de cristaux allongés de FeO au sein desquels apparaît une précipitation importante de cristaux de Fe_3O_4 ; ces cristaux sont assez gros, à l'exception de ceux qui se trouvent au voisinage du liseré déjà cité et qui, comme précédemment, sont très fins, presque globuleux. On ne distingue pas d'alignements privilégiés de cristaux de Fe_3O_4 le long des joints des grains de FeO .

Les pellicules formées dans cet intervalle de températures sont très différentes de celle obtenue à 900° . En particulier, on observe :

— 1 — l'accroissement de la proportion de Fe_2O_3 (6 % à 950° contre 0,4 % à 900°).

— 2 — l'accroissement considérable de l'épaisseur de la couche de Fe_3O_4 (39 % à 950° contre 4 % à 900°). En même temps, cette couche de Fe_3O_4 devient lacuneuse, les lacunes étant de forme quelconque et réparties dans toute son épaisseur.

— 3 — l'augmentation de la couche mixte ($\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ précipité) qui occupe maintenant la totalité de la couche 3 de la pellicule (53 % à 950° contre 27 % à 900°). De plus, les cristaux de Fe_3O_4 précipité sont plus gros

que ceux observés dans les pellicules obtenues à des températures inférieures, la coalescence étant plus rapide quand la température augmente. Enfin on n'observe plus d'alignements des cristaux de Fe_3O_4 le long des joints des grains de FeO ;

— 4 — la disparition de la couche de FeO , tout au moins à la température de 950° et pour une durée d'oxydation de 5 heures.

En résumé, les pellicules formées dans cet intervalle de températures ont pour caractéristiques un accroissement notable des oxydes supérieurs du fer et une diminution corrélative des oxydes inférieurs, révélant ainsi un ralentissement considérable de la diffusion du fer à travers la pellicule aux températures considérées. La proportion de Fe_2O_3 et de Fe_3O_4 croît avec la température tandis que la proportion de la couche mixte décroît simultanément.

§ 3. — PELLICULES FORMÉES A DES TEMPÉRATURES SUPÉRIEURES A 980° .

Au-dessus d'une température qui se situe aux environs de 980° , les pellicules formées par oxydation du fer à l'air pendant 5 heures sont très épaisses et se détachent facilement du métal. On constate alors qu'elles ne sont plus compactes et se partagent d'elles-mêmes en deux parties séparées par un vide plus ou moins important (fig. 8).

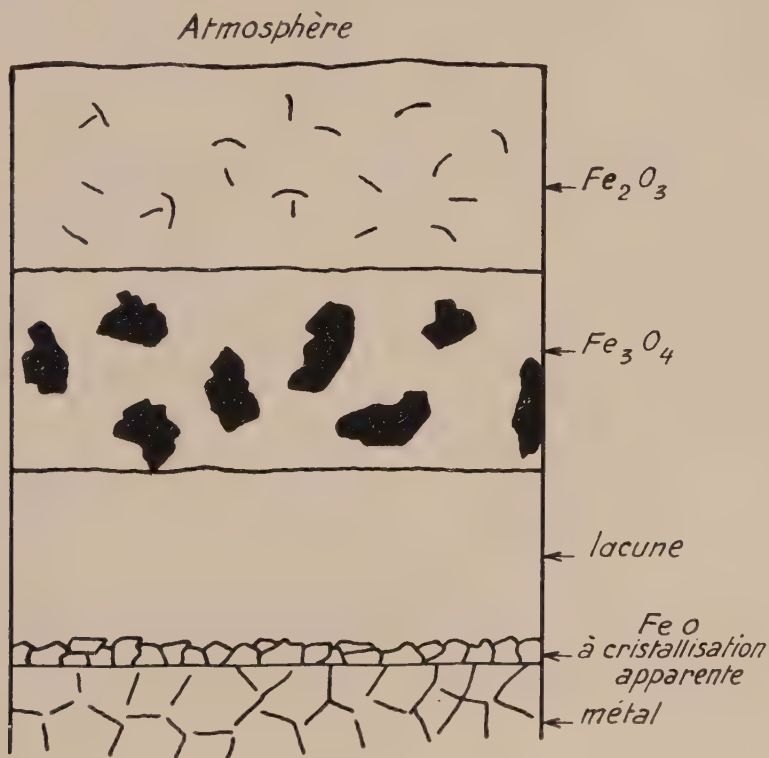


Fig. 8. — Schéma d'une pellicule oxydée 5 h. à 1000°

a) LA PARTIE EXTERNE compacte, à cassure nette et brillante, et dont la limite inférieure est irrégulière et mal définie comporte, suivant la température, deux ou trois couches superposées :

1° Une couche de Fe_2O_3 épaisse, compacte, dont la limite supérieure (surface libre de la pellicule) est assez irrégulière, tandis que la limite inférieure est régulière et presque rectiligne.

2° Une couche de Fe_3O_4 très épaisse, présentant des cavernes de formes irrégulières réparties sur toute l'épaisseur de la couche, et dont la direction générale est perpendiculaire à la surface libre du métal. Sa limite inférieure est assez irrégulière et ondulée.

3° Une couche mixte dont le fond est constitué de cristaux de FeO allongés suivant une direction perpendiculaire à la surface libre de la pellicule. Au sein de ces cristaux se forment de fins cristaux de Fe_3O_4 répartis de la même façon sur toute la surface des grains de FeO . Leurs dimensions ne varient pas avec le niveau auquel ils ont pris naissance, sauf toutefois pour ceux qui se trouvent au voisinage du liseré exempt de précipité, et qui sont très fins, parfois globuleux. Cette couche mixte disparaît quand la température s'élève.

b) LA PARTIE INTERNE moins épaisse est friable. La surface externe très irrégulière est finement cristallisée et apparaît à l'œil nu comme formée de petits cristaux brillants et noirs. Examinée au microscope sur fond noir et à faible grossissement, la surface externe de la couche laisse apparaître des cristaux présentant des facettes régulières (fig. 9). Par suite de sa fragilité, il est à peu près

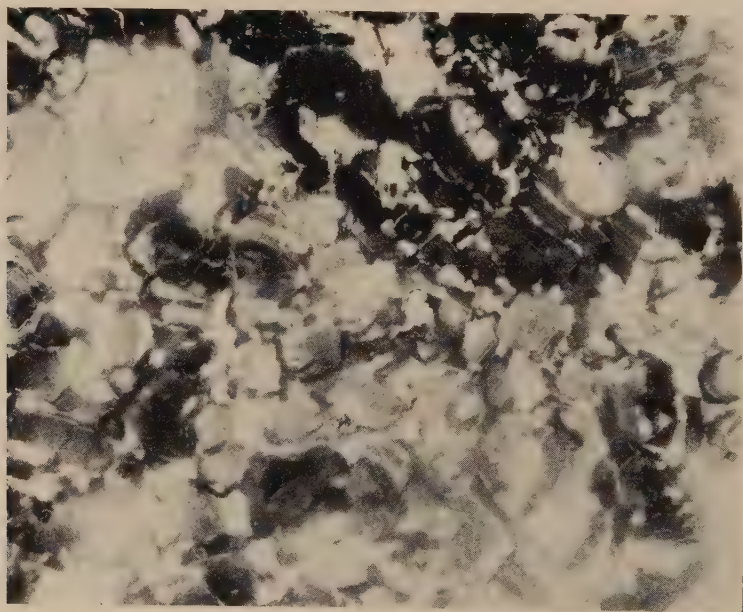


Fig. 9. — Cristallisation en relief de la couche de FeO qui se forme au contact du métal à 1050°

impossible d'obtenir de cette couche une coupe micrographique satisfaisante, mais un examen de cette couche aux rayons X a révélé qu'elle était formée uniquement de protoxyde FeO.

En résumé, la différence essentielle qui apparaît entre les pellicules formées à des températures supérieures à 980° et celles formées entre 900° et 980° consiste en cette scission de la pellicule en deux parties séparées par un vide plus ou moins important.

Quand la température s'élève, les différentes couches constitutives de la pellicule se comportent comme suit :

— 1) La proportion de la couche de Fe_2O_3 augmente régulièrement :
6 % à 950°, 13 % à 1.000°, 19 % à 1.050°.

— 2) La proportion de la couche de Fe_3O_4 augmente aussi d'une façon régulière :

39 % à 950°, 49 % à 1.000°, 55 % à 1.050°

— 3) La proportion de la couche mixte diminue rapidement et finit même par s'annuler; à partir de 1.050°, on ne constate plus la présence de cette couche mixte dans les micrographies faites sur la partie externe de la pellicule, la seule sur laquelle on puisse effectuer une bonne micrographie. On a pour les épaisseurs relatives, les valeurs suivantes :

52 % à 950°, 36 % à 1.000°, 0 % à 1.050°.

— 4) Corrélativement à la disparition de la couche mixte, la couche de FeO s'accroît dans la pellicule quand la température augmente. Il est difficile de donner ici une valeur exacte de l'épaisseur relative de la couche de FeO, par suite de la difficulté de mesurer avec précision l'épaisseur de la couche interne de FeO, difficulté due aux mauvaises micrographies obtenues et à la cristallisation apparente de la surface de la couche interne qui est irrégulière; nous donnons donc seulement un ordre de grandeur :

0 % à 950°, environ 1 % à 1.000°, environ 25 % à 1.050°

Signalons enfin qu'une difficulté se présentait dans la mesure de l'épaisseur des pellicules formées au-dessus de 1.000° par suite de l'existence d'un vide entre les deux parties de la pellicule, vide de l'épaisseur duquel on pouvait tenir compte dans la mesure de l'épaisseur totale, Nous avons négligé ce vide dans l'évaluation des épaisseurs relatives en ne tenant compte que des différentes couches d'oxydes en présence.

L'étude des pellicules formées à des températures supérieures à 980° montre donc une augmentation de la proportion des oxydes supérieurs. *Ce sont ces aspects qui ont été, à plusieurs reprises, déjà décrits comme nécessairement caractéristiques de l'oxydation du fer à haute température (29).* Nous voyons qu'il s'agit là d'une généralisation injustifiée.

CHAPITRE IV

INTERPRÉTATION DES CHANGEMENTS D'ASPECT AUX DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

Quand on passe en revue les différents aspects obtenus pour les pellicules formées à des températures comprises entre 650° et 1.050°, on est frappé de leur diversité. Pour représenter d'une manière plus concrète les variations des couches constitutives de la pellicule en fonction de la température, il nous a semblé utile d'en donner une représentation graphique.

Il est en effet difficile de concevoir un mécanisme général d'oxydation du fer si l'on se borne à raisonner sur des expériences faites à une seule température ou dans un domaine restreint de températures. L'oxydation du fer est en effet fonction d'un grand nombre de facteurs dont certains peuvent subir des modifications importantes : solubilité et vitesses de diffusion du fer et de l'oxygène dans les différents oxydes, structure cristalline, coefficients de dilatation du métal et de ses oxydes, etc... La variation brusque de tel ou tel facteur à une température déterminée peut modifier totalement la structure de la pellicule.

§ 1. — ÉTUDE QUANTITATIVE DES MODIFICATIONS DE LA PELLICULE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Connaissant les épaisseurs des différentes couches constituant les pellicules obtenues par une oxydation de 5 heures à des températures comprises entre 650° et 1.050°, traçons les courbes de variation de l'épaisseur totale de la pellicule et de celle des différentes couches en fonction de la température (*fig. 10*). Pour avoir des résultats plus généraux, nous avons réuni la couche mixte et celle de FeO pur qui n'en forment en réalité qu'une seule dont le principal constituant est FeO et que nous avons appelée couche de FeO. En général, la pellicule comporte dans ces conditions trois couches :

- 1° La couche de Fe_2O_3 qui apparaît seulement au-dessus de A_3 .
- 2° La couche de Fe_3O_4 .

3° La couche de FeO se subdivisant elle-même en deux couches :

— Couche mixte

— Couche de FeO pur.

Température d'oxydation	Épaisseurs en μ						
	totale	Fe_2O_3	Fe_3O_4	FeO	liseré	couche mixte	FeO pur
650°	25	0	9	16	—	16	—
700°	102	0	9	93	0	83	10
750°	181	0	10	171	1	140	31
800°	290	0	11	279	7	40	235
850°	422	0	14	406	5	61	342
900°	539	2	21	508	8	147	356
950°	641	41	252	347	8	339	0
1 000°	697	91	345	261	6	251	10
1 050°	725	140	400	185	0	0	185
	944						

Les épaisseurs étaient mesurées soit au micromètre oculaire, soit sur les microphotographies, le grossissement étant connu.

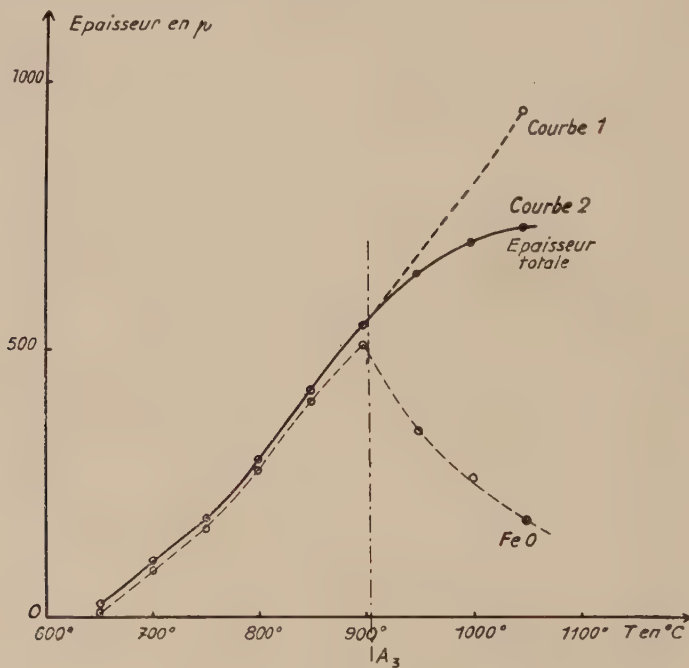


Fig. 10. — Courbes de variation de l'épaisseur de la pellicule et de la couche de FeO en fonction de la température.

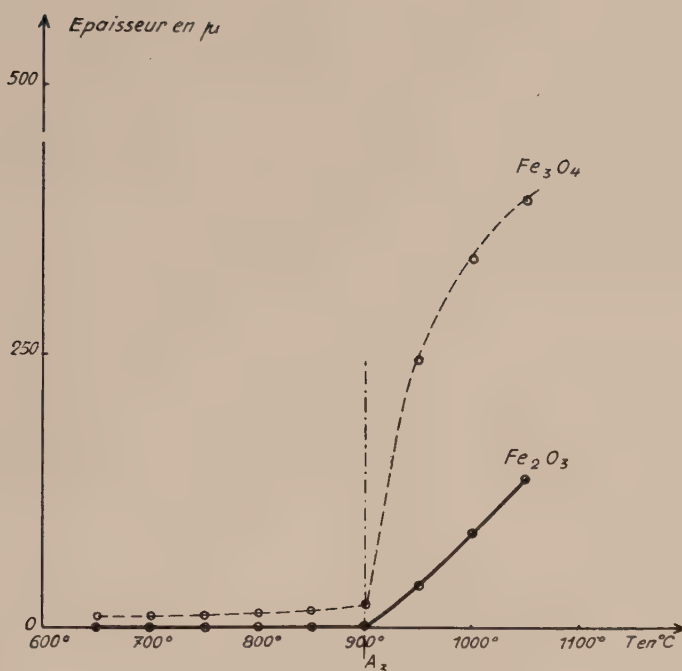


Fig. 10. — Courbes de variation de l'épaisseur des couches de Fe_2O_3 et de Fe_3O_4 en fonction de la température.

On obtient ainsi pour les oxydes Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et FeO des courbes qui présentent un changement d'allure extrêmement net au voisinage du point de transformation A_3 du fer à 910° .

Aux températures inférieures à 900° , l'épaisseur de la couche de Fe_3O_4 , d'abord faible, augmente progressivement; il en est de même de l'épaisseur de la couche de Fe_2O_3 et de celle de FeO .

A partir de 900° , tandis que l'épaisseur de la couche de FeO se met à décroître rapidement, celles des couches de Fe_2O_3 et Fe_3O_4 croissent au contraire brusquement.

La courbe de variation de l'épaisseur totale croît régulièrement avec la température. Une difficulté se présente pour les températures supérieures à 1.000° pour lesquelles la pellicule se scinde en deux parties séparées par un vide. En effet, on peut évaluer l'épaisseur totale de deux façons suivant que l'on tient compte ou non du vide. Si l'on tient compte de l'épaisseur du vide, on obtient pour la variation de l'épaisseur totale une courbe régulière (courbe 1, fig. 10). Si l'on n'en tient pas compte, on obtient une courbe présentant un point d'inflexion entre 900° et 950° (courbe 2, fig. 10).

Jusqu'ici, nous avons considéré les épaisseurs réelles des différentes couches. Ces renseignements, quelque intéressants qu'ils soient, n'ont cependant pas la valeur de ceux donnés par les épaisseurs relatives.

Température d'oxydation	Épaisseur relative %				
	Fe_2O_3	Fe_3O_4	FeO	couche mixte	FeO pur
650°	0	36	64	64	—
700°	0	8,8	91,1	81,3	9,8
750°	0	5,5	94,4	77,3	17,1
800°	0	3,7	96,2	13,7	81
850°	0	3,3	96,2	14,4	81
900°	0,3	3,8	94,2	27,2	66
950°	6,4	39,3	54,1	52,8	0
1 000°	13	49,4	37,4	36	1,4
1 050°	19,3	55,1	25,5	0	25,5

Pour la pellicule de 1.050°, nous avons également eu à choisir entre deux valeurs de l'épaisseur totale; nous avons choisi, la valeur la plus faible, en ne

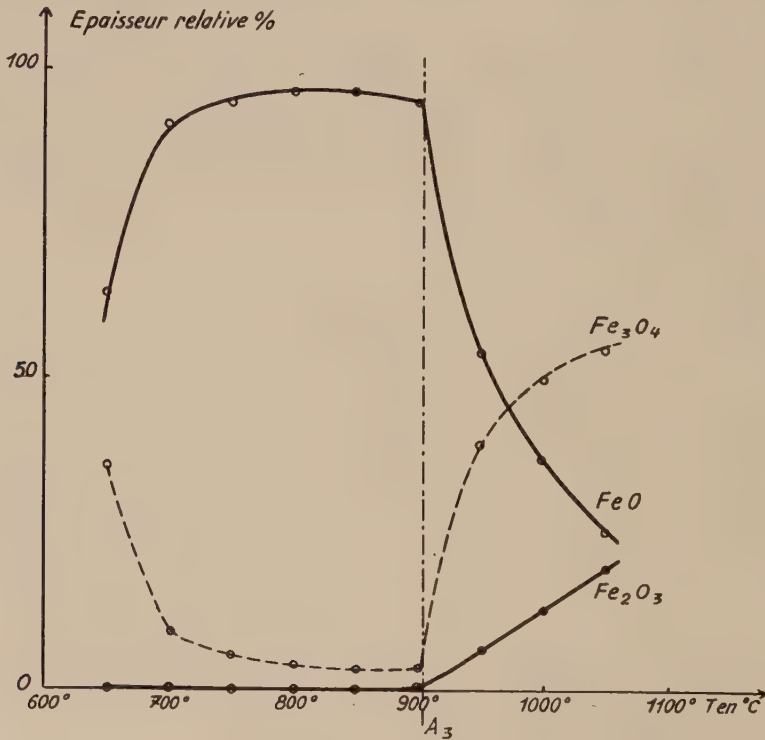


Fig. 11. — Courbes de variation de l'épaisseur relative des différentes couches de la pellicule en fonction de la température

tenant pas compte de l'épaisseur du vide qui se forme entre les deux parties de la pellicule.

Traçons les courbes donnant les variations des épaisseurs relatives des différentes couches en fonction de la température. Portons en abscisses les températures, et en ordonnées les épaisseurs relatives % (fig. 11).

Là encore, les courbes relatives à Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et FeO présentent un changement d'allure extrêmement net au voisinage du point de transformation A_3 du fer.

— *Aux températures inférieures à 900°*, l'épaisseur de la couche de Fe_3O_4 d'abord assez importante décroît rapidement, puis plus lentement tandis que la température augmente. L'épaisseur de la couche de FeO subit une variation inverse : elle croît d'abord rapidement, puis très lentement. La couche de Fe_2O_3 n'apparaissant pas encore, les deux oxydes se substituent progressivement l'un à l'autre dans la pellicule; ce phénomène traduit un accroissement de la vitesse de diffusion du fer dans la pellicule.

— *Aux températures supérieures à 900°*, on constate un accroissement très rapide de la couche de Fe_3O_4 et l'apparition de la couche de Fe_2O_3 qui, elle aussi, se développe très rapidement. On assiste en même temps à une régression de la couche de FeO . Les oxydes supérieurs se développent à son détriment, ce qui indique un ralentissement de la vitesse de diffusion du fer dans la pellicule.

En résumé, les courbes donnant les variations en fonction de la température, des épaisseurs des trois couches Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et FeO présentent un changement d'allure très net au voisinage de 900°. Il est évident que cette anomalie est en relation avec la transformation A_3 du fer qui passe, à 910°, de la structure α à la structure γ .

§ 2. — INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS IMPORTANCE DE LA TRANSFORMATION $\alpha - \gamma$ DU FER

Reste à discuter la forme des courbes obtenues en fonction de ce que l'on sait sur la diffusion du fer et l'influence qu'ont sur elle les divers facteurs déjà cités.

— *Aux températures inférieures à 900°* : la substitution progressive de l'oxyde FeO à l'oxyde Fe_3O_4 se justifie par les propriétés de FeO . On sait, en effet (30), que, vers 900°, le paramètre cristallin de FeO varie depuis 4,28 Å pour FeO saturé d'oxygène, jusqu'à 4,30 Å pour FeO saturé de fer et que cette variation est d'autant moins importante que la température est plus basse. Il existe donc dans le diagramme fer-oxygène un domaine d'homogénéité de la phase qui se rétrécit quand la température s'abaisse. La solubilité du fer dans FeO diminue et il s'ensuit un ralentissement de la diffusion du fer, et un accroissement simultané des proportions de l'oxyde supérieur Fe_3O_4 et de la couche mixte.

Quand la température s'élève, FeO peut se saturer en fer qui diffuse très vite et la proportion de FeO s'accroît aux dépens de l'oxyde Fe_3O_4 et de la couche précipitée.

— *Aux températures supérieures à 900°* : il n'est plus question de faire intervenir la solubilité du fer dans FeO pour expliquer le brusque accroissement des oxydes supérieurs Fe_2O_3 et Fe_3O_4 aux dépens de la couche de FeO. Celui-ci est évidemment en relation avec la transformation $\alpha - \gamma$ du fer au voisinage de 910° (*fig. 10, 11*), mais il reste à déterminer par quel mécanisme celle-ci influe sur la structure des pellicules.

Il ne peut être question ici des vitesses relatives de diffusion du fer et de l'oxygène dans la pellicule, comme dans le cas précédent aux températures inférieures à 900°; en effet, le fer diffuse à l'état ionique, et les propriétés des différents oxydes qui constituent la pellicule ne subissent pas de modifications à 900°.

Il semble, par contre, que la nature du contact métal-oxyde joue un rôle prépondérant. On peut admettre que, lors de la formation de la pellicule aux températures légèrement inférieures à 900°, le contact fer α — FeO est réalisé à l'échelle du réseau cristallin et le passage des ions fer à travers la surface de contact métal-pellicule très facile, d'où grande vitesse de diffusion du fer, et forte proportion de FeO. Au contraire, dès que l'on dépasse 900°, le contact fer γ — FeO est moins intime et le passage de la surface de contact métal-pellicule beaucoup plus difficile pour les ions fer; il y a alors ralentissement de la diffusion du fer et développement des oxydes supérieurs aux dépens de FeO.

Seules des considérations d'ordre cristallographique pourraient expliquer cette différence de comportement du fer α et du fer γ vis-à-vis de FeO.

§ 3. — EXPÉRIENCES PARTICULIÈRES

En l'absence de données cristallographiques sûres sur lesquelles nous aurions pu nous appuyer pour justifier cette hypothèse, nous avons cherché à la confirmer par des expériences convenablement choisies.

Nous avons, à cet effet, tenté de provoquer un décollement de la pellicule, puis de l'oxyder à nouveau, dans le but de supprimer l'influence de la diffusion du fer. Nous avons opéré comme suit :

Après avoir oxydé pendant 5 heures à 900° un échantillon préparé comme nous l'avons indiqué, cet échantillon était retiré du four et refroidi pendant environ 5 minutes (la pellicule se décollait alors spontanément du métal) puis replacé dans le four et l'on poursuivait l'oxydation pendant 2 heures environ. La pellicule détachée était préparée comme précédemment. La micrographie nous montrait alors que la pellicule se composait, en allant de l'extérieur vers le métal, de plusieurs couches superposées (*fig. 12*) :

1° Une couche de Fe_2O_3 peu épaisse et compacte.

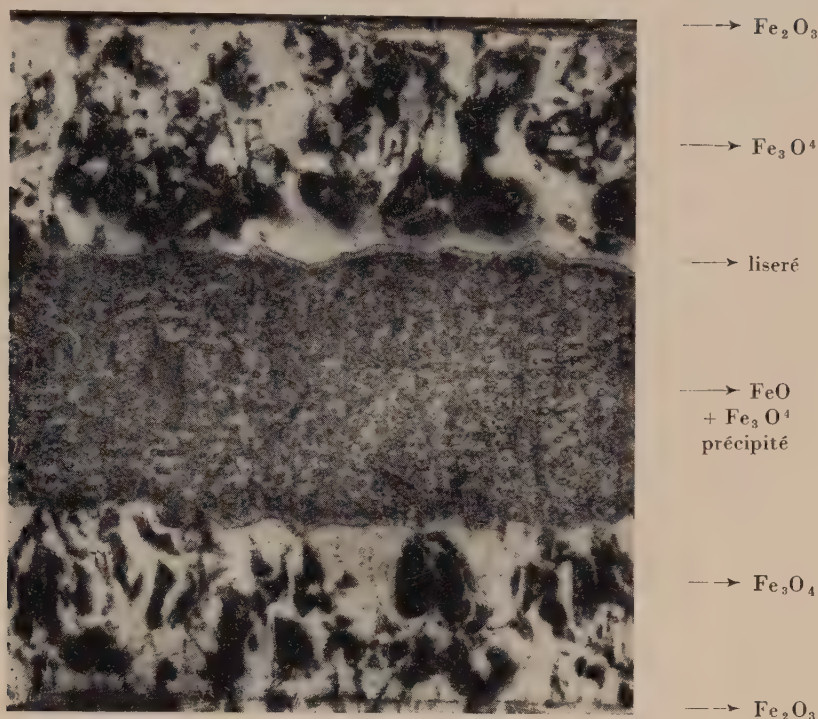


Fig. 12. — Pellicule oxydée 5 h., puis recuite 2 h. à 900°

2° Une couche épaisse de Fe_3O_4 , à limite inférieure irrégulière; on y distingue de nombreuses cavernes de formes diverses et réparties à peu près régulièrement sur toute l'épaisseur de la couche.

3° Une couche mixte épaisse dont le fond est constitué par des cristaux allongés de FeO au sein desquels apparaissent de fins cristaux de Fe_3O_4 dont les dimensions moyennes sont identiques dans toute l'épaisseur de la couche, sauf au voisinage des liserés où les cristaux de Fe_3O_4 sont très fins.

4° Une 2^e couche de Fe_3O_4 analogue à la première.

5° Une 2^e couche de Fe_2O_3 analogue à la première.

Le décollement de la pellicule que l'on a provoqué avant de poursuivre l'oxydation a donc eu le même effet que l'oxydation du métal à une température supérieure à 900° : accroissement brusque des oxydes supérieurs Fe_2O_3 et Fe_3O_4 et diminution corrélative de la couche de FeO qui se sature de précipité de Fe_3O_4 .

Il est facile de montrer que c'est bien la séparation du métal et de la pellicule lors du refroidissement qui est la cause première de la variation de structure de la pellicule. En effet, si nous répétons les mêmes opérations sur une pellicule

formée à 850°, température à laquelle elle est fortement adhérente au métal, même après refroidissement, la structure de la pellicule ne change pas; seul un léger trait noir parallèle à la surface de la pellicule permet de repérer la position de la surface de contact métal-pellicule lors du refroidissement; l'oxydation reprend au point où elle avait été arrêtée et le mécanisme ne subit pas de modifications : le fer continue à diffuser dans la pellicule avec la même vitesse et l'aspect de la pellicule ne change pas. A 900°, au contraire, la pellicule s'étant décollée au cours du refroidissement, la diffusion du fer se trouve arrêtée, les oxydes supérieurs se développent, et la structure de la pellicule se modifie.

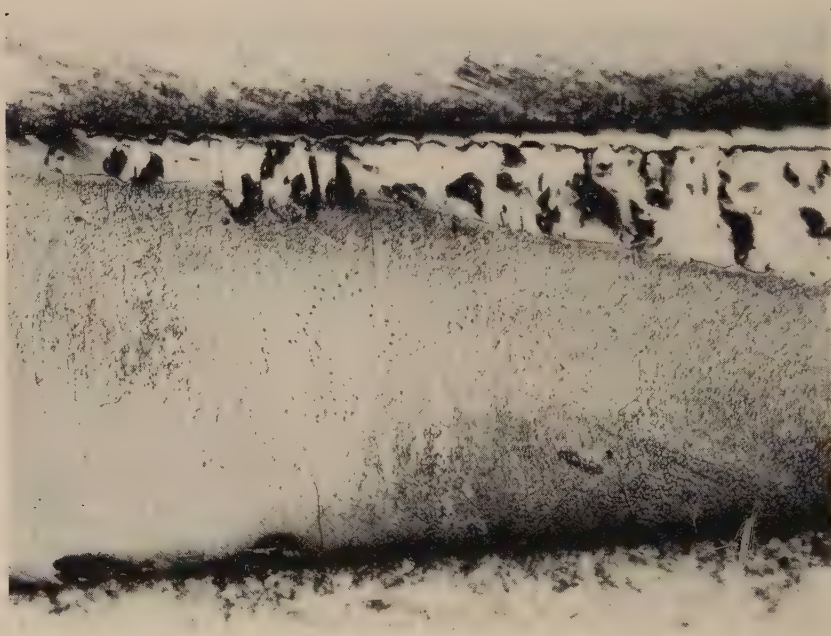
Ces résultats sont en accord avec les observations de BELAIEV (31) sur la prédominance de Fe_2O_3 et de Fe_3O_4 et la formation de cycles alternés dans les pellicules formées à température variable et subissant des refroidissements et des réchauffements successifs.

Une autre expérience, très simple, prouve elle aussi que le changement d'aspect observé dans la structure de la pellicule formée à des températures supérieures à 900° est dû à un arrêt de la diffusion du fer. Oxydons à 900° une plaquette de fer taillée en forme de biseau, de façon à ce que le métal ait disparu par oxydation complète à l'extrémité la plus mince du biseau. La durée d'oxydation est environ de 7 heures. L'échantillon est ensuite refroidi, la pellicule détachée, enrobée et polie selon la méthode habituelle.

$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow$
liseré $\rightarrow$

$\text{FeO} + \rightarrow$
 Fe_3O_4
précipité

$\text{FeO} \rightarrow$



$\rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

$\rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$

$\rightarrow$ liseré

$\rightarrow \text{FeO} +$
 Fe_3O_4
précipité

Fig. 13. — Expérience du biseau (7 h. d'oxydation à 900°)

Observée au microscope, après attaque à HCl dilué, la pellicule a l'aspect suivant (fig. 13) : dans la partie qui était encore en contact avec du métal à la fin de l'oxydation au moment du refroidissement, la pellicule présente la structure habituelle à 900° :

— *Couche de Fe_2O_3 très mince.*

— *Couche de Fe_3O_4 peu épaisse et régulière.*

— *Couche de FeO comprenant une zone mixte où les cristaux de FeO sont envahis par une fine précipitation de Fe_3O_4 et une zone de FeO pur, la zone mixte occupant toujours environ 30 % de la couche totale de FeO.*

Dans la partie qui n'est plus en contact avec le métal en fin d'oxydation, on observe une modification de la structure qui s'apparente à celle qu'on obtient au-dessus de 900° : il y a envahissement de la couche de FeO par les fins cristaux de Fe_3O_4 précipité. En même temps, il y a accroissement de la couche de Fe_2O_3 et de la couche de Fe_3O_4 qui présente des cavernes irrégulières. La limite des différentes couches reproduit d'ailleurs la forme du biseau initial.

Dans la zone de transition qui se situe à l'endroit où le métal était près de disparaître au moment du refroidissement, on observe le passage progressif de la structure d'une pellicule formée à 900° à celle d'une pellicule formée à une température supérieure à 900°.

L'intérêt de cette expérience est de montrer la transformation subie par la pellicule lorsqu'elle est progressivement soustraite à l'influence du métal. Elle confirme l'hypothèse émise au paragraphe précédent : à savoir que le brusque changement d'aspect observé dans la structure de la pellicule à partir du point A_3 est dû à une diminution de l'influence du métal sous-jacent, c'est-à-dire à un ralentissement de la diffusion du fer.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE L'ONXYDATION ISOTHERME

L'étude des pellicules obtenues après une durée d'oxydation invariable permet, comme nous l'avons vu, de suivre dans ses grandes lignes l'évolution du processus d'oxydation et de juger de l'influence des divers facteurs quand la température varie. Elle doit être complétée par l'étude en fonction du temps des modifications de la structure des pellicules obtenues à température constante.

Dans ce but, nous avons préparé, pour chaque température, une série de pellicules correspondant à des durées d'oxydation croissantes. Chaque pellicule était enrobée, polie, attaquée et examinée au microscope de métallographie, comme précédemment. On mesurait avec précision l'épaisseur des différentes couches constitutives, ce qui a permis de construire des faisceaux d'isothermes correspondant à chacune d'elles.

Dans cette partie, nous étudierons d'abord les faisceaux d'isothermes correspondant à l'épaisseur totale de la pellicule, et ceux correspondant à l'épaisseur de la couche de FeO qui, en particulier au-dessous de 900° , constitue la majeure partie de la pellicule. Nous étudierons ensuite les faisceaux d'isothermes correspondant aux couches formées par les oxydes supérieurs Fe_2O_3 et Fe_3O_4 . Puis, nous essayerons de donner une interprétation cinétique des résultats. Dans un dernier chapitre, nous examinerons l'allure particulière des phénomènes dans les phases initiales de l'oxydation, et nous tenterons d'en donner une explication.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE ISOTHERME DE L'ÉPAISSEUR TOTALE ET DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE DE FeO

Pour construire les courbes isothermes des différentes couches de la pellicule, nous avons préparé, aux températures de 700° , 800° , 900° , et 950° des pellicules d'une durée d'oxydation croissante. Pour chaque pellicule, nous avons mesuré l'épaisseur des diverses couches. Nous étudierons d'abord le phénomène dans son ensemble en considérant le faisceau d'isothermes obtenu avec la mesure de l'épaisseur totale.

§ 1. — CROISSANCE ISOTHERME DE L'ÉPAISSEUR TOTALE

Si nous représentons sur un graphique (*fig. 14*), les courbes donnant les variations de l'épaisseur des pellicules formées aux températures de 700° , 800° ,

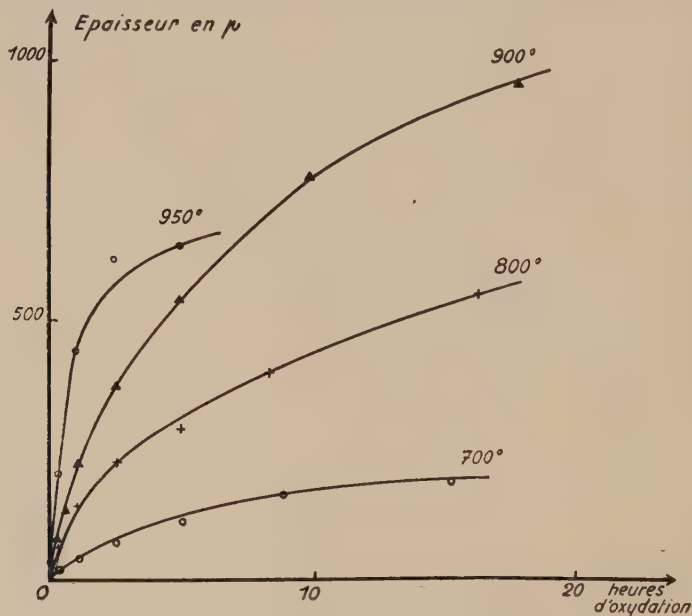


Fig. 14. — Courbes de croissance isotherme de l'épaisseur de la pellicule à 700° , 800° et 900°

900° et 950° en fonction du temps, nous obtenons, pour les trois premières températures, des courbes ayant une allure nettement parabolique dans tout l'intervalle de temps exploré (jusqu'à 18 heures). Seule, la courbe correspondant à la température de 950° présente une anomalie : elle ne présente l'allure parabolique que pendant quelques heures; l'épaisseur croît ensuite beaucoup moins vite que ne le laissait supposer la loi amorcée au début. Pour des durées d'oxydation supérieures à 5 heures, à des températures supérieures à 950°, la formation de la cavité et la scission de la pellicule en deux parties distinctes rendent très incertaines les mesures de l'épaisseur; nous nous sommes donc abstenus de tracer les isothermes correspondantes.

Les isothermes obtenues ayant une allure parabolique, il est commode, pour trouver la loi du phénomène, de construire les transformées logarithmiques des courbes précédentes. Si l'on porte en abscisses le logarithme du temps t et en ordonnées le logarithme de l'épaisseur e , on obtient, à 700°, 800°, et 900°, pour des durées d'oxydation comprises entre 1 h. et 18 h. des droites parallèles (fig. 15).

A 900°.

t	$\log (t \text{ en m})$	$e \text{ en } \mu$	$\log e$	$\log k$
5 m.	0,698897	37	1,56820	2,43743
15 m.	1,17609	80	1,90309	2,63009
30 m.	1,47712	133	2,12385	2,97058
1 h.	1,77815	217	2,33646	2,89577
2 h. 30	2,17609	367	2,56467	2,95325
5 h.	2,47712	539	2,73159	2,98606
10 h.	2,77815	774	2,88874	2,99933
18 h.	3,03342	948	2,97681	2,92020

A 800°.

t	$\log (t \text{ en m})$	$e \text{ en } \mu$	$\log e$	$\log k$
15 m.	1,17609	64	1,80618	2,43627
1 h.	1,77815	141	2,14922	2,52029
2 h.30	2,17609	223	2,34830	2,52051
5 h.	2,47712	290	2,46240	2,44768
8 h. 20	2,69897	395	2,59660	2,49423
16 h. 20	2,99123	547	2,73799	2,48475

A 700°.

	$\log (t \text{ en m})$	$e \text{ en } \mu$	$\log e$	$\log k$
15 m.	1,17609	20	1,30103	1,42595
1 h.	1,77815	41	1,61278	1,44741
2 h. 30	2,17609	69	1,83885	1,50161
5 h.	2,47712	106	2,02531	1,57350
8 h. 50	2,72428	160	2,20412	1,67396
15 h. 15	2,96142	182	2,26007	1,55872

Le coefficient angulaire des droites parallèles ainsi obtenues est, aux erreurs d'expériences près, égal à 0,5 (0,54 à 700°, 0,48 à 800°, 0,48 à 900°).

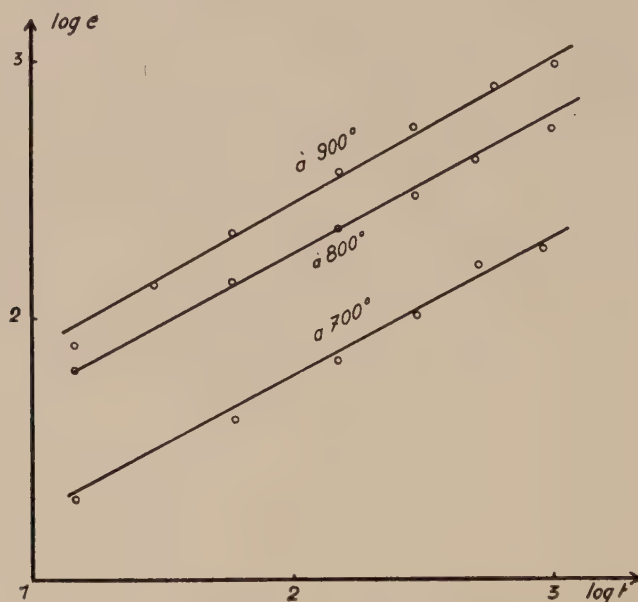


Fig. 15. — Transformées logarithmiques des couches de croissance isotherme de l'épaisseur de la pellicule à 700°, 800° et 900°.

Nous pouvons donc écrire la loi de variation de l'épaisseur de la pellicule en fonction du temps sous la forme :

$$\log e = \frac{1}{2} \log k + \frac{1}{2} \log t$$

ou :

$$e^2 = kt$$

$$k = \frac{e^2}{t}$$

relation proposée par PILLING et BEDWORTH dans le cas des oxydes compacts.

Cette relation exprime le fait que la vitesse de croissance de la pellicule à un instant donné est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la pellicule à cet instant :

$$\frac{de}{dt} = \frac{k}{2e}$$

Cela signifie que la croissance de la pellicule est conditionnée par la vitesse relative de diffusion de l'oxygène et du métal à travers les oxydes qui la constituent. Rappelons qu'il s'agit principalement d'une diffusion du fer à travers la pellicule et non pas seulement d'une diffusion de l'oxygène.

Il est logique que nous n'obtenions pas à une température supérieure à 900° une loi parabolique comme aux températures inférieures à 900°. Comme nous l'avons vu dans la première partie, le fer cesse en effet pratiquement de diffuser à travers la pellicule à partir du point A₃, et la structure de la pellicule diffère complètement de ce que l'on observe au-dessous de ce point.

Les résultats obtenus pour l'épaisseur totale sont en accord avec les études cinétiques globales antérieures citées précédemment.

§ 2. — CROISSANCE ISOTHERME DE LA COUCHE DE FeO

Nous avons vu plus haut qu'au-dessous de 900°, c'est la couche de FeO qui constitue la majeure partie de la pellicule d'oxydation. Il est donc logique de penser que dans ce cas, c'est la croissance de la couche de FeO qui impose son allure à la loi de croissance de la pellicule entière.

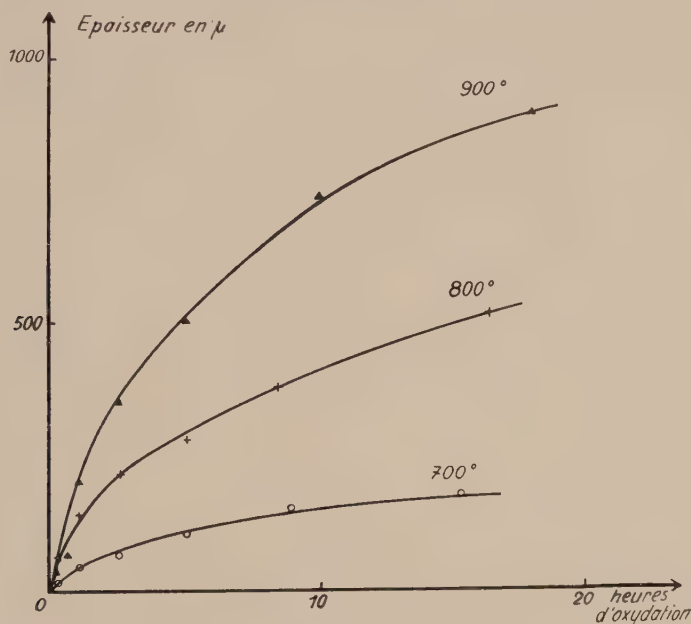


Fig. 16. — Courbes de croissance isotherme de l'épaisseur de la couche de FeO à 700°, 800° et 900°.

Traçons les courbes donnant les variations avec le temps de l'épaisseur de la couche de FeO dans des pellicules formées à 700°, 800°, et 900°. Nous obtenons comme dans le cas de l'épaisseur totale, des courbes ayant une allure parabolique dans l'intervalle de temps étudié (*fig. 16*). Nous n'avons pas représenté sur la figure la courbe donnant la variation de l'épaisseur de la couche de FeO avec le temps à 950°; en effet, cette courbe présente une anomalie encore plus marquée que la courbe de l'épaisseur totale à la même température, par suite de la scission de la pellicule en deux parties au bout de quelques heures d'oxydation : la partie interne, formée de FeO, est difficile à mesurer par suite de sa faible épaisseur, et des inégalités que présente sa surface.

Les isothermes obtenues pour l'épaisseur de la couche de FeO ayant une allure parabolique, nous avons construit les transformées logarithmiques des courbes obtenues. En opérant comme nous l'avons indiqué précédemment, nous avons obtenu, aux températures étudiées pour des durées d'oxydation comprises entre 1 h. et 18 h. des droites parallèles (*fig. 17*) :

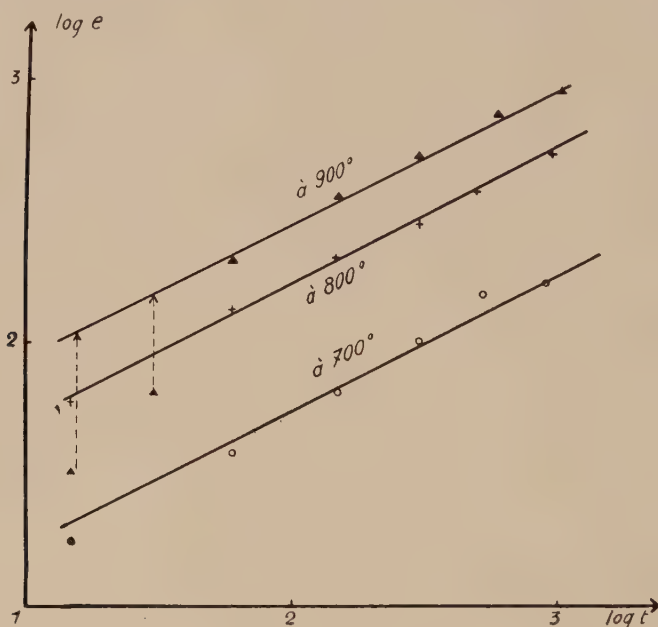


Fig. 17. — Transformées logarithmiques des couches de croissance isotherme de l'épaisseur de la couche de FeO à 700° 800° et 900°.

A 900°.

t	$\log (t \text{ en m})$	$e \text{ en } \mu$	$\log e$	$\log k$
5 m.	0,69897	13	1,11394	1,52891
15 m.	1,17609	32	1,50515	1,83421
30 m.	1,47712	66	1,81954	2,16196
1 h.	1,77815	204	2,30963	2,84111
2 h. 30	2,17609	352	2,54654	2,91699
5 h.	2,47712	508	2,70586	2,93460
10 h.	2,77815	736	2,86688	2,95561
18 h.	3,03342	896	2,95231	2,87120

A 800°.

t	$\log (t \text{ en m})$	$e \text{ en } \mu$	$\log e$	$\log k$
15 m.	1,17609	60	1,77815	2,38021
1 h.	1,77815	134	2,12710	2,47605
2 h. 30	2,17609	214	2,33041	2,48473
5 h.	2,47712	279	2,44560	2,41408
8 h. 20	2,69897	373	2,57171	2,44445
16 h. 20	2,99123	521	2,71684	2,44245

A 700°.

t	$\log (t \text{ en m.})$	$e \text{ en } \mu$	$\log e$	$\log k$
15 m.	1,17609	18	1,25527	1,33445
1 h.	1,77815	38	1,57978	1,38141
2 h. 30	2,17609	65	1,81291	1,44973
5 h.	2,47712	100	2	1,52288
8 h. 50	2,72428	153	2,18469	1,54510
15 h.15	2,96142	173	2,23553	1,50964

Si nous cherchons le coefficient angulaire des droites parallèles ainsi obtenues, nous trouvons, aux erreurs d'expériences près, un coefficient angulaire égal à 0,5 (0,55 à 700°, 0,48 à 800°, 0,47 à 900°).

Le raisonnement indiqué plus haut pour la loi de variation de l'épaisseur totale est encore valable dans ce cas et l'on retrouve les mêmes équations :

$$e^2 = kt$$
$$\frac{de}{dt} = \frac{k}{2e}$$

Le développement de la couche de FeO est donc conditionné par la diffusion du fer et de l'oxygène qui migrent à la rencontre l'un de l'autre dans le réseau de l'oxyde FeO. Nous avons déjà donné les raisons qui font admettre que la diffusion du fer est prépondérante, en particulier la prédominance de FeO entre 700° et 900°.

Aux températures supérieures à 900°, le ralentissement de la diffusion du fer entraîne une diminution de la couche de FeO qui est soumise à une diffusion prépondérante de l'oxygène. L'impossibilité où l'on est de mesurer avec précision l'épaisseur de la couche de FeO à ces températures rend l'étude des isothermes sans intérêt.

CHAPITRE II

ÉTUDE ISOTHERME DES COUCHES D'OXYDES SUPÉRIEURS

Après avoir étudié la croissance isotherme de l'épaisseur totale de la pellicule et de l'épaisseur de la couche de FeO , constituant principal de la pellicule formée à des températures inférieures à 900° , il nous reste à étudier la variation isotherme des couches des oxydes Fe_2O_3 et Fe_3O_4 .

§ 1. — CROISSANCE ISOTHERME DE LA COUCHE DE Fe_2O_3

Aux températures inférieures à 900° , nous avons vu qu'il était très difficile de mettre en évidence la présence d'une couche de Fe_2O_3 sur les coupes micrographiques pour les durées d'oxydation étudiées. La grande vitesse de diffusion du fer à travers la pellicule maintient en effet celle-ci dans un état d'oxydation peu avancé, et les oxydes supérieurs ne peuvent se développer; on observe seulement une mince couche superficielle pulvérulente de Fe_2O_3 .

A partir de 900° et au-dessus, on voit apparaître distinctement sur les coupes la couche de Fe_2O_3 et on peut en mesurer l'épaisseur. Si l'on construit les courbes de variation de l'épaisseur de la couche de Fe_2O_3 en fonction du temps à 900° et 950° , on obtient deux droites (*fig. 18*).

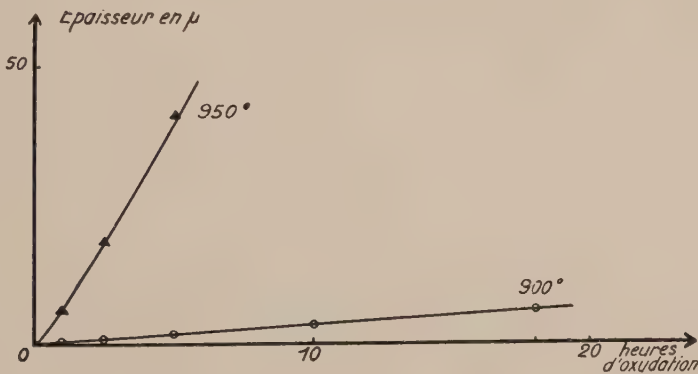


Fig. 18. — Courbes de croissance isotherme de l'épaisseur de la couche de Fe_2O_3 à 900° et 950°

A 900°

t	e en μ
1 h.	0
2 h. 30	0
5 h.	2
10 h.	3
18 h.	6

A 950°

t	e en μ
15 m.	0
1 h.	6
2 h. 30	18
5 h.	41

A 1 000°.

Pour $t = 5$ h.

$e = 91\mu$.

La loi de croissance de la couche de Fe_2O_3 en fonction du temps, à une température donnée supérieure à 900°, peut donc s'écrire :

$$e = kt + k_1$$

La vitesse de croissance de la couche de Fe_2O_3 est pratiquement constante à une température donnée et indépendante de l'épaisseur de cette couche à cet instant. Cela signifie que la croissance de la couche de Fe_2O_3 n'est pas conditionnée par la diffusion de l'oxygène ou du fer à travers la pellicule, mais par la vitesse d'oxydation de Fe_3O_4 en Fe_2O_3 vitesse constante à une température donnée.

§ 2. — CROISSANCE ISOTHERME DE LA COUCHE DE Fe_3O_4

Contrairement à ce qui se passe pour l'étude isotherme de la couche de Fe_2O_3 , on peut étudier la croissance isotherme de la couche de Fe_3O_4 aussi bien pour les températures inférieures à 900° que pour les températures égale ou supérieures à 900°. En effet, au-dessous de 900°, l'épaisseur de la couche de Fe_3O_4 est déjà facilement mesurable. Quand on passe aux températures supérieures à 900°, son importance s'accroît brusquement, et la seule difficulté qui se présente alors pour la mesure précise de son épaisseur est l'irrégularité assez grande de sa limite inférieure.

A 700°.

t	e en μ
15 m.	1
1 h.	3
2 h. 30	4
5 h.	6
8 h. 50	7
15 h. 15	9

A 800°.

t	e en μ
15 m.	4
1 h.	7
2 h. 30	8
5 h.	11
8 h. 20	21
16 h. 20	26

A 900°.

t	e en μ
5 m.	24
15 m.	48
30 m.	66
1 h.	13
2 h. 30	15
5 h.	21
10 h.	30
18 h.	43

A 950°.

t	e en μ
15 m.	25
1 h.	50
2 h. 30	100
5 h.	252

Nous pouvons construire, pour la couche de Fe_3O_4 , le réseau des isothermes correspondant aux températures de 700°, 800°, 900° et 950°. Nous obtenons ainsi (fig. 19), si nous exceptons la première heure d'oxydation, un faisceau de quatre droites.

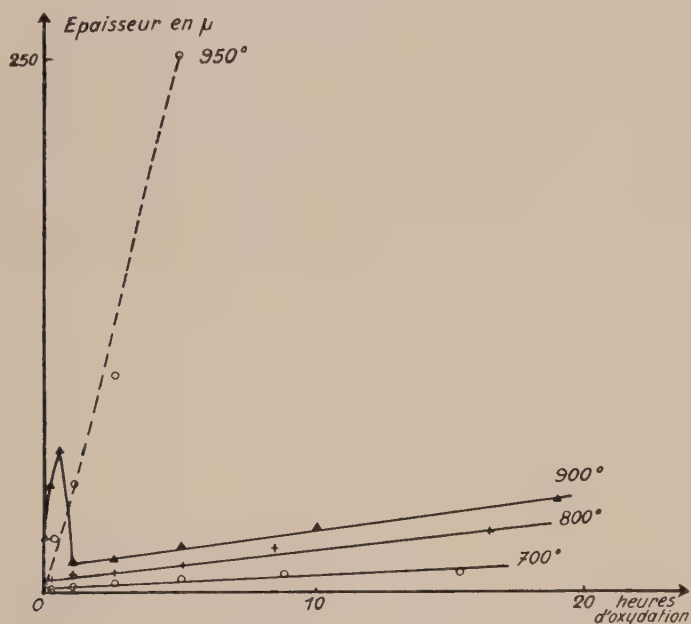


Fig. 19. — Courbes de croissance isotherme de l'épaisseur de la couche de Fe_3O_4 à 700°, 800°, 900° et 950°

La loi de croissance en régime de la couche de Fe_3O_4 en fonction du temps peut donc s'écrire, à une température donnée :

$$e = kt + k_1$$

La vitesse de croissance de la couche de Fe_3O_4 à un instant donné est pratiquement constante et indépendante de l'épaisseur de la couche à cet instant. Cela signifie que la loi de croissance n'est pas conditionnée par la diffusion de l'oxygène ou du fer à travers la pellicule, mais par la vitesse d'oxydation de FeO en Fe_3O_4 , vitesse constante à une température donnée.

Signalons enfin qu'au début de l'oxydation, pendant environ une heure, les phénomènes présentent une allure très particulière que nous étudierons en détail dans un chapitre ultérieur.

CHAPITRE III

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS - RECHERCHE D'UN MÉCANISME DE L'OXYDATION

Les courbes que nous venons d'obtenir dans l'étude de la croissance isotherme des constituants de la pellicule vont nous permettre de distinguer les facteurs qui régissent la croissance des diverses couches et d'élucider le mécanisme complexe de leur développement simultané.

§ 1. — ÉTUDE DES MÉCANISMES D'OXYDATION

Si nous prenons une pellicule de la structure la plus générale, c'est-à-dire formée d'une couche de Fe_2O_3 , d'une couche de Fe_3O_4 , d'une couche de FeO comprenant une zone mixte de FeO et Fe_3O_4 précipité et une zone de FeO pur, il entre en jeu, pour la formation de la pellicule, un certain nombre de réactions fondamentales qui sont les suivantes :

- (1) Réaction $\text{Fe} + \text{O} \rightarrow \text{FeO}$
- (2) Réaction $3\text{FeO} + \text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$
- (3) Réaction $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O} \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3$

Il s'agit de trouver à quels niveaux de la pellicule se produisent ces diverses réactions, et quelle est la loi qui régit leur croissance.

— 1) — *Croissance de Fe_2O_3 .* — Considérons d'abord le cas de la réaction (3).



D'après ce que nous avons vu précédemment, cette réaction ne peut donner naissance à une couche compacte d'épaisseur mesurable que pour des températures égales ou supérieures à 900° , par suite de la grande vitesse de diffusion du fer aux températures inférieures à 900° . Nous avons vu également que, pour ces températures, la loi de croissance isotherme de Fe_2O_3 est linéaire. Si e est l'épaisseur de la couche de Fe_2O_3 , nous pouvons écrire :

$$e_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = kt + k_1$$

La vitesse de croissance de la couche de Fe_2O_3 est constante. Deux hypothèses peuvent alors se présenter :

a) *Le phénomène n'est pas régi par la diffusion* : La couche de Fe_2O_3 est supposée poreuse et l'oxygène de l'air la traverse sans difficultés jusqu'à la surface de contact $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$, au niveau de laquelle a lieu la réaction :



b) *Le phénomène est régi par la diffusion* : La seule diffusion que l'on puisse considérer ici est la diffusion de l'oxygène à travers la couche de Fe_2O_3 vers la partie interne de la pellicule. Il semblerait alors que la loi de croissance de la couche doive être parabolique. Or, dans certaines conditions, même s'il y a diffusion de l'oxygène à travers la couche de Fe_2O_3 , la loi de croissance peut être linéaire, tout au moins pour les courtes durées d'oxydation.

En effet, la croissance de la couche de Fe_2O_3 est conditionnée par deux facteurs : vitesse de diffusion de l'oxygène à travers la couche de Fe_2O_3 , et vitesse d'oxydation de Fe_3O_4 en Fe_2O_3 à la température donnée à la surface de contact $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$. Or, nous savons que, si, parmi les différents processus qui constituent la réaction globale, l'un d'eux est plus lent que les autres, c'est lui qui détermine la vitesse de réaction. Si donc, à la température considérée, la vitesse d'oxydation de Fe_3O_4 en Fe_2O_3 est plus faible que la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers la couche de Fe_2O_3 , la réaction sera conditionnée, non par la vitesse de diffusion de l'oxygène, mais par la vitesse d'oxydation de Fe_3O_4 en Fe_2O_3 , qui, elle, est constante à une température donnée et indépendante de l'épaisseur de la couche de Fe_2O_3 . Il en résulte que la loi de croissance de la couche de Fe_2O_3 est linéaire.

Notons que, dans les deux hypothèses, nous expliquons la forme linéaire de la loi de croissance de la couche de Fe_2O_3 par la constance de la vitesse d'oxydation à une température donnée : dans les deux cas, c'est la vitesse d'oxydation de Fe_3O_4 en Fe_2O_3 qui conditionne le phénomène.

Dans la seconde hypothèse, il n'est pas nécessaire que la couche de Fe_2O_3 soit poreuse à l'échelle micrographique : cette hypothèse serait donc en accord avec l'aspect général des micrographies qui nous montrent des couches de Fe_2O_3 compactes. Mais il faudrait vérifier, par des expériences complémentaires effectuées avec de longues durées d'oxydation, qu'au bout d'un certain temps, la loi de croissance de la couche de Fe_2O_3 cesse d'être linéaire pour devenir parabolique.

En effet, si nous considérons un ion oxygène qui diffuse, la vitesse de diffusion de l'ion à travers la couche diminue quand l'épaisseur de la couche augmente ; sa variation est en raison inverse de celle de l'épaisseur de la couche, et nous pouvons écrire, pour une température donnée :

$$v = \frac{k}{x} \text{ où } x \text{ est l'épaisseur de la couche.}$$

Soit v_1 la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers la couche de Fe_2O_3 et v_2 la vitesse d'oxydation de Fe_3O_4 en Fe_2O_3 . Au début, supposons que nous ayons :

$$v_1 > v_2$$

v_1 diminuant quand l'épaisseur x de la couche de Fe_2O_3 croît, l'épaisseur x atteint une valeur x_0 pour laquelle :

$$v_2 = v_1$$

La couche continuant à s'accroître, on a dès lors :

$$v_1 < v_2$$

et la croissance de la couche est alors sous la dépendance du phénomène de diffusion; la vitesse de croissance $\frac{dx}{dt}$ de la couche devient proportionnelle à la

vitesse de diffusion :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x}$$

et la loi de croissance de la couche devient une loi parabolique.

Seule, une étude complète de pellicules de longues durées d'oxydation aux températures supérieures à 900° permettrait d'affirmer si la loi de croissance de la couche de Fe_2O_3 devient ou non parabolique, et de déterminer quel facteur régit la formation de cette couche.

Si la loi de croissance de la couche de Fe_2O_3 reste linéaire, cette couche est poreuse et traversée sans difficulté par l'oxygène de l'air qui donne lieu à la réaction :



à la surface de contact $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ avec une vitesse d'oxydation constante.

Si au contraire, la loi de croissance de la couche devient parabolique, la croissance de la couche est régie par la diffusion de l'oxygène à travers la couche de Fe_2O_3 .

— 2) — *Croissance de Fe_3O_4 .* — Considérons maintenant la réaction 2).



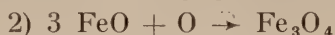
D'après l'étude que nous avons faite sur la structure des pellicules à différentes températures, nous avons vu que, quelle que soit la température considérée dans l'intervalle $650^\circ - 1.050^\circ$, nous observons cette réaction. Pour toutes les températures étudiées et pour les durées d'oxydation utilisées, la loi de croissance isotherme de la couche de Fe_3O_4 est linéaire, sauf dans les premières phases de l'oxydation (jusqu'à une durée d'1 heure environ), en particulier à la température de 900° pour laquelle on observe une anomalie considérable. Ces problèmes de début d'oxydation seront étudiés dans un paragraphe ultérieur.

Quand le phénomène a atteint son allure de régime, au bout d'une heure, nous pouvons écrire, si e est l'épaisseur de la couche de Fe_3O_4 :

$$e_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = kt + k_1$$

La vitesse de croissance de la couche de Fe_3O_4 est constante à une température donnée. Comme dans le cas précédent, deux hypothèses peuvent se présenter :

a) *Le phénomène n'est pas régi par la diffusion* : la réaction a alors lieu à la surface de contact $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}$, et ceci implique que les couches de Fe_2O_3 et Fe_3O_4 soient poreuses; l'oxygène de l'air les traverse sans difficultés jusqu'à la surface de contact $\text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ au niveau de laquelle a lieu la réaction :



b) *Le phénomène est régi par la diffusion* : Comme précédemment, on ne peut considérer ici que la diffusion de l'oxygène à travers la couche de Fe_3O_4 , et il nous faut encore supposer que la vitesse d'oxydation de FeO en Fe_3O_4 aux températures considérées est inférieure à la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers les deux couches. Le processus le plus lent déterminant la vitesse de réaction, ce sera encore la vitesse d'oxydation $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ qui régira le phénomène tant que la vitesse de diffusion lui sera supérieure. Quand la vitesse de diffusion deviendra égale, puis inférieure à la vitesse d'oxydation, la vitesse de croissance de la couche sera inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche :

$$-\frac{de}{dt} = \frac{k}{e}$$

et la loi de croissance deviendra parabolique.

Si au contraire, la loi de croissance reste linéaire et la vitesse de croissance constante, le phénomène n'est pas régi par la diffusion de l'oxygène à travers la couche de Fe_3O_4 mais par la vitesse d'oxydation de FeO en Fe_3O_4 , vitesse constante à une température donnée.

Comme dans le cas précédent, des mesures faites sur des pellicules de longues durées d'oxydation aux températures considérées nous renseigneraient sur l'hypothèse à adopter pour expliquer le mécanisme de formation de la couche de Fe_3O_4 .

— 3 — *Croissance de FeO.* — Considérons enfin la réaction 1) :



D'après l'étude que nous avons faite des pellicules formées dans l'intervalle de températures $650^\circ - 1\,050^\circ$, nous avons vu que nous pouvons observer cette réaction surtout aux températures inférieures ou égales à 900° , au-dessus de 900° , la difficulté d'obtenir des valeurs exactes de l'épaisseur de la couche de FeO nous prive de renseignements certains.

Dans tout l'intervalle de températures considéré 650° — 900°, la loi de croissance de FeO est parabolique. La formation de la couche de protoxyde FeO dans la pellicule est donc régie par le phénomène de diffusion. La vitesse de croissance de la couche est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche :

$$\frac{de}{dt} = \frac{k}{e}$$

La vitesse de diffusion est inférieure à la vitesse d'oxydation du fer en FeO, et c'est elle qui régit la croissance de la couche de FeO. On ne peut alors localiser avec certitude la réaction :



qui très probablement a lieu dans tout l'ensemble de la couche, les ions fer diffusant à la rencontre des ions oxygène dans toute son épaisseur. On peut cependant admettre qu'il existe un niveau où cette réaction 1) se produit de préférence. Comme nous l'avons déjà vu, la diffusion du fer l'emporte nettement sur celle de l'oxygène, et il semble alors logique de rechercher ce niveau préférentiel dans la partie supérieure de la couche de FeO. La région particulièrement favorable à la réaction semble se situer dans la zone mixte où règne une fine précipitation de Fe₃O₄. Cette hypothèse est confirmée par l'examen de la structure des diverses pellicules, le précipité de Fe₃O₄ grossissant et occupant toute la couche de FeO quand la diffusion du fer cesse pratiquement, aux températures supérieures à 900°, tandis qu'il est très fin et n'occupe qu'une faible partie de la pellicule dans l'intervalle de températures 750° — 900°, où la diffusion du fer est particulièrement active.

§ 2. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA DIFFUSION CALCUL DE LA CHALEUR DE DIFFUSION

Les courbes obtenues pour l'étude de la réaction 1) qui conditionne en réalité la croissance de l'ensemble de la pellicule, ont été tracées avec une très grande précision; elles vont nous permettre d'étudier maintenant l'influence de la température sur la vitesse de diffusion.

Rappelons en effet que l'influence de la température sur la diffusion peut être représentée par une relation de la forme :

$$D = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$$

analogue à la réaction proposée par ARRHENIUS pour les réactions en phase homogène. Dans cette relation, D représente le coefficient de diffusion, T la température absolue et Q représente la chaleur d'activation, grandeur liée à l'énergie nécessaire pour déplacer les ions qui diffusent dans le réseau, A et R sont des constantes.

Le coefficient de diffusion est proportionnel à la constante K de la relation de PILLING et BEDWORTH :

$$\frac{de}{dt} = \frac{K}{e}$$

Nous pourrions donc écrire :

$$K = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$$

où A est une constante et nous pourrions écrire en transformées logarithmiques :

$$\log K = \log A - \frac{Q}{RT}$$

Si cette loi est vérifiée, en portant sur un graphique les valeurs de $\log K$ en fonction de l'inverse de la température $\frac{1}{T}$, on doit obtenir une droite dont la

pente nous donne la chaleur d'activation. Sur le graphique de la *figure 20*, nous avons porté, en fonction de $\frac{1}{T}$, les valeurs de $\log K$ obtenues en prenant la

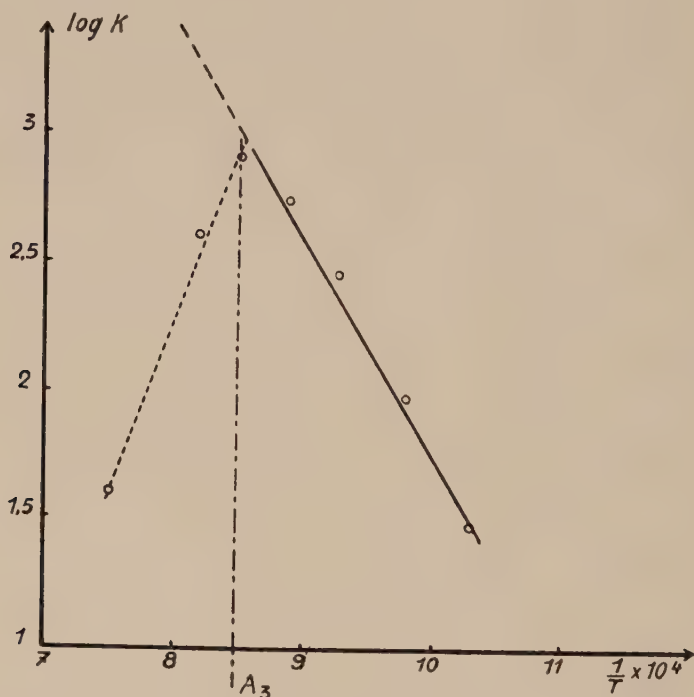


Fig. 20. — Courbe de variation de $\log K$ relatif à la couche de FeO en fonction de $\frac{1}{T}$

valeur moyenne des différentes valeurs obtenues pour $\log K$ pour différentes durées d'oxydation à la même température. Il est à remarquer que cette valeur moyenne se rapproche beaucoup de la valeur obtenue pour $\log K$ avec une durée d'oxydation de 5 h., valeur que nous avons prise dans quelques cas.

t°	T	$\frac{1}{T}$	log K
650°	923°	10,83.10 ⁻⁴	1,93112
700°	973°	10,28.10 ⁻⁴	1,4815
750°	1 023°	9,775.10 ⁻⁴	1,98888
800°	1 073°	9,32.10 ⁻⁴	2,45235
850°	1.123°	8,905.10 ⁻⁴	2,73994
900°	1 173°	8,525.10 ⁻⁴	2,90390
950°	1 223°	8,177.10 ⁻⁴	2,60354
1 000°	1 273°	7,855.10 ⁻⁴	1,61352

Jusqu'à 900°, les points obtenus s'alignent parfaitement, et nous pouvons, par un calcul simple, en déduire la chaleur d'activation. Nous obtenons ainsi :

$$Q = 36.000 \text{ calories}$$

valeur très inférieure à la chaleur d'oxydation du fer en protoxyde ($Q = 63.000$ calories), ce qui confirme que la loi de formation de la couche est imposée, non par l'oxydation directe du fer en FeO, mais par la diffusion des deux éléments à travers la couche d'oxydes.

La valeur ainsi trouvée se rapproche de celle trouvée par KRUPKOWSKI et JASZCZUROWSKI (16), bien que lui étant légèrement inférieure. Ces deux auteurs indiquent en effet, pour la réaction : $\text{Fe} + \text{O} \rightarrow \text{FeO}$ dans les pellicules une chaleur d'activation égale à 44.560 calories. Cette différence provient sans doute du fait que les deux auteurs n'ont pas considéré la seule phase FeO, mais seulement un intervalle où la structure de la pellicule est fortement prédominante en FeO.

Pour les températures supérieures à 900°, les valeurs obtenues pour log K ne sont plus dans le prolongement de la droite obtenue aux températures inférieures. On constate un fléchissement marqué indiquant un ralentissement de la vitesse de diffusion.

Notons que ce ralentissement de la vitesse de diffusion se rapporte seulement à la couche de FeO et peut n'être pas accompagné d'un ralentissement correspondant de la vitesse de réaction. Il accompagne en effet le changement observé dans la structure de la pellicule à 900°; nous avons observé que, pour les températures supérieures à 900°, la proportion de la couche de FeO dans la pellicule diminuait fortement, tandis que l'on obtenait simultanément un accroissement important des couches d'oxydes supérieurs. Il est logique dans ces conditions, d'obtenir pour log K relatif à FeO des valeurs plus faibles que ne l'indique la loi :

$$K = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$$

indiquant un ralentissement de la diffusion du fer; nous étions déjà parvenus à ce résultat par des voies différentes.

Il est intéressant de voir si, en considérant la pellicule toute entière, on observe également un ralentissement dans la vitesse de formation pour les températures supérieures à 900°. Nous avons d'abord songé, dans ce but, à étudier la valeur de K correspondant à l'épaisseur totale de la pellicule; mais les résultats ainsi obtenus n'étaient valables que dans la mesure où la structure de la pellicule restait inchangée quand la température varie. Nous avons alors calculé approximativement la quantité d'oxygène fixée dans chaque oxyde différent et cherché la valeur de K correspondant à la quantité totale d'oxygène fixée dans l'ensemble de la pellicule. Ceci relève notablement les valeurs de K obtenues au-dessus de 900°, tout en laissant persister un fléchissement dans les valeurs de

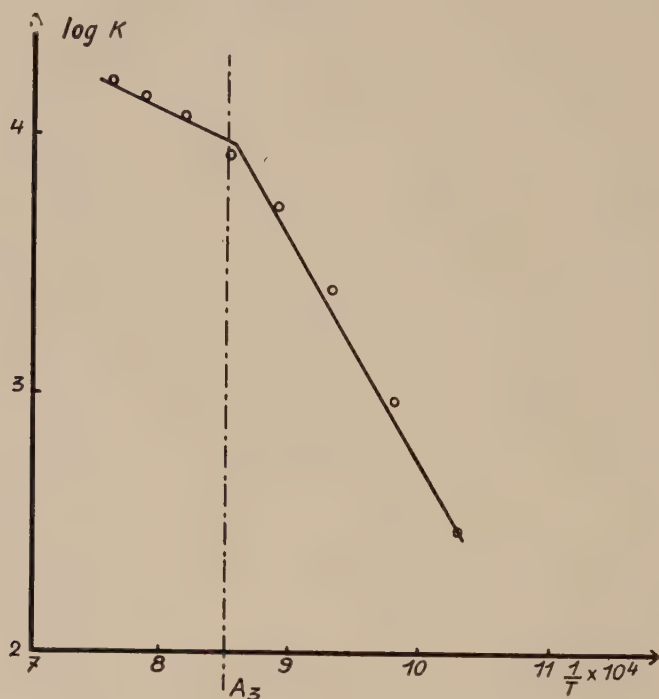


Fig. 21. — Courbe de variation de $\log K$ relatif à la quantité d'oxygène fixée dans la pellicule en fonction de $\frac{1}{T}$.

$\log K$ qui restent inférieures à ce qu'on pourrait obtenir par extrapolation de la droite $\log K = f\left(-\frac{1}{T}\right)$ (fig. 21).

La vitesse de formation de la pellicule subit donc une diminution sensible quand on passe du fer α au fer γ . Ces résultats sont en accord avec ceux que l'on a déjà observés dans les chapitres précédents. Ils confirment l'hypothèse d'un mauvais contact entre le fer γ et FeO , qui entraîne un ralentissement de la diffusion du fer.

CHAPITRE IV

LE PROBLÈME DES TEMPS COURTS

Dans les chapitres précédents, nous avons négligé d'une façon systématique toutes les observations se rapportant à des durées d'oxydation inférieures à 1 heure. Comme nous l'avons vu, par l'étude des différentes couches qui constituent la pellicule, les pellicules de faible épaisseur présentent des anomalies caractéristiques tant au point de vue structure qu'au point de vue loi des vitesses, et s'écartent notablement de ce que l'on observe lorsque le régime s'est établi.

Il importe de remarquer que c'est au voisinage du point de transformation A_3 du fer que l'on observe l'anomalie la plus considérable. C'est par cette anomalie que nous commencerons l'étude des pellicules de courtes durées d'oxydation.

§ 1. — ANOMALIE DE STRUCTURE AU POINT A_3

Si l'on étudie les pellicules de faibles durées d'oxydation formées à 900° , on constate un développement tout à fait imprévu de la couche de magnétite Fe_3O_4 qui, au début, occupe la presque totalité de la pellicule. On observe en effet, au début de l'oxydation, une proportion de plus de 60 % de Fe_3O_4 dans la pellicule, proportion qui décroît rapidement quand la durée d'oxydation augmente pour reprendre sa valeur normale — environ 4 % — valeur qui se maintient pour de plus longues durées d'oxydation.

On ne constate cette valeur anormale de la proportion de Fe_3O_4 au début de l'oxydation qu'au voisinage de la température de transformation $\alpha - \gamma$ du fer. Aux températures inférieures à 900° , la proportion de Fe_3O_4 reste pratiquement constante (4 à 5 % à 800° , 5 à 6 % à 700°) pour toutes les durées d'oxydation. Au-dessus de 900° , on observe au contraire un accroissement régulier de la proportion de Fe_3O_4 quand la durée d'oxydation augmente, résultat s'accordant bien avec l'hypothèse d'un ralentissement de la diffusion du fer lorsque l'on passe du fer α au fer γ .

A 700°.

t	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \%$
15 m.	5
1 h.	7,3
2 h. 30	5,8
5 h.	5,6
8 h. 50	4,3
15 h. 15	4,9

A 800°.

t	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \%$
15 m.	6,2
1 h.	4,9
2 h. 30	3,5
5 h.	3,7
8 h. 20	5,3
16 h. 20	4,7

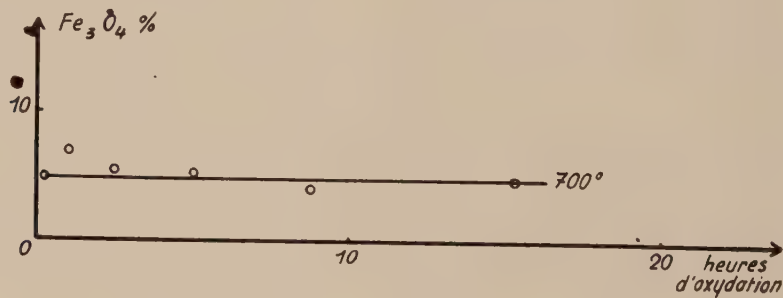
A 900°.

t	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \%$
5 m.	64
15 m.	60
30 m.	50
1 h.	5,9
2 h. 30	4
5 h.	3,8
10 h.	3,8
18 h.	4,5

A 950°.

t	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \%$
15 m.	12
1 h.	11
2 h. 30	16
5 h.	39

Si l'on trace le diagramme donnant la proportion de Fe_3O_4 dans la pelli-
cule, en fonction de la durée d'oxydation, pour les différentes températures, on
obtient (fig. 22) une droite pour les températures inférieures à 900°. A 900°, la
courbe décroît brusquement dans la première phase de l'oxydation, et est ensuite
pratiquement rectiligne et parallèle à l'axe des abscisses. A 950°, au contraire,
la courbe croît régulièrement.



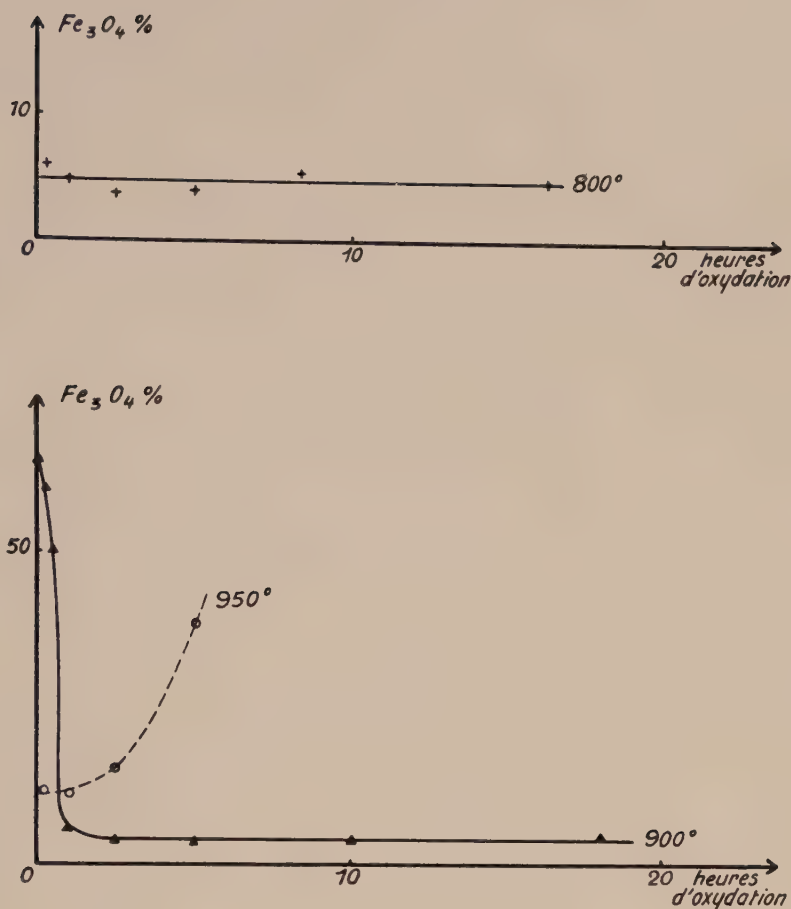


Fig. 22. — Courbes de variation isotherme de l'épaisseur relative de la couche de Fe₃O₄ à 700°, 800°, 900° et 950°

Si l'on étudie sur les micrographies la structure des pellicules de courtes durées d'oxydation, on observe aux températures inférieures à 900°, ou à 950°, la prédominance de la couche de FeO tandis qu'à 900°, la pellicule est presque uniquement formée de Fe₃O₄. Il semblerait donc que c'est le protoxyde FeO qui se forme spontanément à la surface du fer oxydé à haute température, sauf à la température de transformation où c'est la magnétite Fe₃O₄.

Cette prédominance de Fe₃O₄ à 900° est sans aucun doute liée à la transformation $\alpha - \gamma$ du fer. Il se peut que les faibles oscillations de la température du four au-dessus ou au-dessous du point A₃ pendant l'oxydation favorisent la formation de Fe₃O₄ en début d'oxydation, la diffusion du fer ne pouvant s'établir que tardivement. Nos observations seraient dès lors en concordance avec des faits signalés par certains auteurs, tendant à montrer qu'il y a exaltation de l'activité chimique au voisinage des points de transformation allotropique.

§ 2. — PÉRIODE D'INDUCTION

La différence de structure observée pour les pellicules de courte durée au voisinage du point A_3 n'est pas la seule anomalie que l'on observe au début de l'oxydation. En effet, nous avons vu que, pour des durées d'oxydation de quelques heures, la courbe : $\log e = f(\log t)$ est pratiquement rectiligne pour des températures inférieures ou égales à 900° ; le phénomène en régime est caractérisé, à chaque vitesse, par la constante de température K .

Si l'on cherche à obtenir des valeurs de $\log e$ correspondant à des durées d'oxydation inférieures à 1 heure, on constate que les points expérimentaux correspondants ne se placent pas dans le prolongement de la droite obtenue pour le phénomène en régime, mais plus ou moins en dessous, suivant la température. Cet écart, très accusé à 900° , par suite du changement de structure de la pellicule diminue vers 800° pour augmenter à nouveau lorsqu'on arrive vers 700° ; il semble donc qu'il est d'autant plus net que la diffusion du fer s'établit moins rapidement, et que la durée d'oxydation est plus courte. Simultanément, on obtient pour la constante de vitesse K des valeurs trop faibles.

Nous avons vu que l'écart entre la valeur théorique de $\log e$ et la valeur expérimentale est particulièrement important à 900° ; ce fait est dû à la prédominance passagère de Fe_3O_4 pour les durées d'oxydation inférieures à 1 heure. Si l'on détermine alors, non plus l'épaisseur, mais la quantité d'oxygène fixée par le métal pour former la pellicule, les points expérimentaux sont très voisins des points théoriques, et l'écart observé est du même ordre de grandeur que pour les pellicules de courtes durées d'oxydation formées à des températures inférieures à 900° (*fig. 23*).

A 900° .

t	$\log (t \text{ en m.})$	W	$\log W$	$\log K$
5 m.	0,69897	108,73	2,03635	3,37373
15 m.	1,17609	235,45	2,37190	3,56771
30 m.	1,47712	389,63	1,59065	3,70408
1 h.	1,77815	648,79	2,81210	3,84605
2 h. 30	2,17609	1097,86	3,04054	3,90499
5 h.	2,47712	1588,74	3,20105	3,92498
10 h.	2,77815	2300,87	3,36189	3,94563
18 h.	3,03342	2827,19	3,45135	3,86928

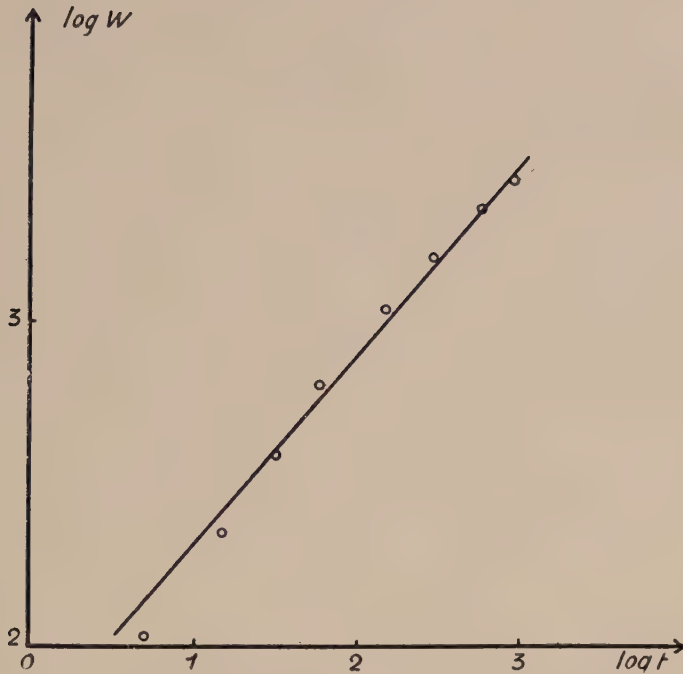


Fig. 23. — Transformée logarithmique de la courbe de croissance isotherme de la quantité d'oxygène fixée pour former la pellicule à 900°

Une hypothèse se présente immédiatement à l'esprit pour expliquer ce retard dans l'établissement de la loi de régime. Nous avons vu que le phénomène de diffusion obéit à la loi :

$$\frac{de}{dt} = \frac{K}{e}$$

Au début, l'épaisseur de la pellicule est faible et même nulle, et il ne peut être question de diffusion. C'est alors la vitesse d'oxydation du métal qui régit le phénomène et elle le régit tant qu'elle est inférieure à la vitesse de diffusion;

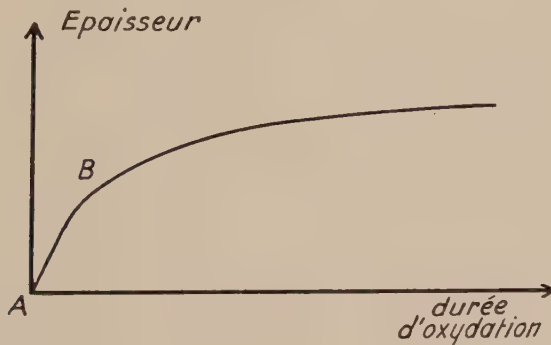


Fig. 24. — Courbe théorique de croissance isotherme de l'épaisseur de la pellicule

la loi de croissance de la pellicule est alors linéaire. Quand la vitesse de diffusion devient égale à la vitesse d'oxydation, c'est la vitesse de diffusion qui régit le phénomène, et la loi de croissance de la pellicule devient parabolique. La courbe donnant la variation isotherme de l'épaisseur de la pellicule ou de la quantité d'oxygène fixé par la pellicule en fonction du temps devrait alors se composer, non plus d'une parabole, mais d'une portion de droite AB et d'une portion de parabole (*fig. 24*). Le point B correspond à l'égalité des vitesses d'oxydation et de diffusion. Nous avons essayé de mettre ce fait en évidence sur les courbes de croissance isotherme de la couche de FeO aux différentes températures. Le tracé des courbes par points, à l'aide de pelliculès obtenues sur des échantillons différents, n'offre pas assez de précision pour cette étude sur des films minces. Il serait intéressant d'opérer sur un seul échantillon à l'aide d'une méthode d'enregistrement permettant d'observer l'oxydation durant toute sa durée.

On peut également penser que la difficulté d'obtenir, pour ces durées d'oxydation, des résultats reproductibles, difficulté déjà signalée, peut s'expliquer par des différences de comportement des couches superficielles du métal vis-à-vis de l'oxydation. Nous approfondirons ce point de vue dans la partie suivante.

TROISIÈME PARTIE

INFLUENCE DU TRAVAIL MÉCANIQUE A FROID
SUR LA VITESSE D'OXYDATION SUPERFICIELLE
DU FER PUR

Dans le but de déterminer quel rôle peut jouer la structure superficielle du métal vis-à-vis des vitesses d'oxydation et pour essayer d'expliquer la difficulté que l'on a à obtenir des résultats reproductibles pour les pellicules correspondant à une courte durée d'oxydation (jusqu'à 2 heures), nous avons entrepris toute une série d'expériences avec des échantillons de fer pur écrouis de façons différentes.

Dans une première série d'expériences, nous nous sommes attachés à voir quelle était l'influence de l'état de surface du métal à oxyder. Dans ce but, nous avons étudié les vitesses d'oxydation d'échantillons de fer différemment polis, depuis le poli grossier obtenu par un abrasif jusqu'au poli spéculaire obtenu par polissage anodique.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons, pour déterminer l'influence de la structure du métal, soumis des éprouvettes métalliques à des efforts de traction croissants à l'aide d'une machine Amsler. Les éprouvettes étaient oxydées après examen aux rayons X de la structure cristalline du métal.

Enfin, dans une dernière série d'expériences, des lames de fer Armco étaient soumises à une réduction progressive d'épaisseur par laminages, puis, après examen aux rayons X, étaient oxydées de la même manière que les éprouvettes précédentes.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Dans toutes ces expériences, nous avons abandonné la méthode micrographique pour la mesure des vitesses d'oxydation. En effet, cette méthode est très longue puisqu'elle nécessite, pour chaque échantillon, un enrobage dans l'alliage de Wood, un polissage mécanique aux différents émeris et potées, puis à l'alumine, une attaque micrographique, et un examen au microscope. De plus, les différences dues à la variation de la vitesse d'oxydation sont de l'ordre de 1 à 2 μ , et par suite se confondent avec les erreurs des mesures faites au microscope avec les grossissements utilisés.

Sachant quelle était la nature de la pellicule à la température à laquelle nous avons réalisé les oxydations, nous avons adopté ici, pour suivre la vitesse d'oxydation, la méthode pondérale. Avant oxydation, on mesurait au 1/20 de mm les dimensions de l'échantillon qui était ensuite dégraissé à l'éther, puis pesé à la microbalance donnant le 1/25 de mgr. Après oxydation, l'échantillon était à nouveau pesé; connaissant le gain de poids total, on en déduisait le gain de poids au cm^2 .

Toutes les oxydations ont été effectuées à la température de 850°, température que nous avons reconnue précédemment comme donnant les résultats les plus réguliers et les plus reproductibles. Rappelons qu'à cette température, la pellicule est compacte, adhérente au métal après refroidissement et constituée en majeure partie par FeO (voir page 18).

La constitution de la pellicule est la suivante (*fig. 2*) :

1° Une mince couche de Fe_3O_4 compacte.

2° Une couche importante de FeO qui peut se séparer en deux zones :

a) Une zone précipitée très mince, formée d'un précipité fin et peu abondant de Fe_3O_4 , séparée de la couche de Fe_3O_4 par un mince liseré exempt de précipité de Fe_3O_4 .

b) Une zone non précipitée, formée de grands cristaux allongés de FeO, composant en majeure partie la 2^e couche de la pellicule.

La pellicule est traversée par les fissures transversales déjà observées.

Les proportions des divers constituants sont les suivantes :

Couche de Fe_3O_4 : 3 % de la pellicule

Couche de FeO : 96 % de la pellicule.

Liseré : 1 % de la couche de FeO.

Zone précipitée : 15 % de la couche de FeO.

Zone non précipitée : 84 % de la couche de FeO.

CHAPITRE PREMIER

INFLUENCE DE L'ÉTAT DE SURFACE

Nous avons d'abord supposé que les écarts relativement importants observés au début de l'oxydation entre la loi théorique et les résultats expérimentaux étaient dûs à des différences de préparation des échantillons utilisés. Pour étudier l'influence de l'état de surface du métal sur sa vitesse d'oxydation, nous avons préparé une série d'échantillons de la façon suivante :

Un barreau de fer Armco de 8 mm de diamètre était laminé à froid jusqu'à une épaisseur de 2 mm environ. Les plaquettes ainsi obtenues étaient recuites dans un courant d'hydrogène pur et sec, à 900°, pendant 2 heures. Le métal était alors parfaitement recristallisé comme le montrait un cliché de rayons X obtenu avec le rayonnement du cobalt (diagramme n° 1) et il ne subsistait plus de traces du travail à froid.

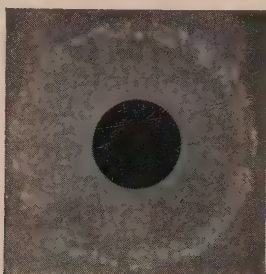


Diagramme n° 1. Echantillon de fer Armes normalement cristallisé

Les plaquettes étaient ensuite découpées en échantillons rectangulaires d'environ 1 cm de large et de 1 à 1,5 cm de long.

Les échantillons subissaient ensuite les traitements suivants :

- 1^{re} série : polissage mécanique au papier émeri 4.
- 2^e série : polissage mécanique au papier potée 1.
- 3^e série : polissage mécanique au papier potée 0000.
- 4^e série : polissage anodique au bain JACQUET pendant 30 minutes.

Nous avons ensuite fait dans chaque série plusieurs oxydations de durées différentes : à savoir :

15 minutes, 1 heure, 3 heures, 6 heures.

Les résultats donnant les vitesses d'oxydation par mesure du gain de poids de l'échantillon en mg/cm^2 sont les suivants :

t	Emeri 4	Potée 1	Potée 0000	Anodique
15 m.	7,32	8,78	9,20	9,21
1 h.	17,00	17,56	18,64	17,82
3 h.	27,25	28,57	32,23	28,55
6 h.	39,20	43,64	44,88	41,51

Pour concrétiser ces résultats, nous avons cherché à construire une courbe donnant le gain de poids en fonction de l'état superficiel; mais on se trouvait alors devant la difficulté d'évaluer exactement la désorganisation créée dans le métal par le polissage mécanique ou anodique. Nous appuyant sur des travaux récents concernant l'étude aux rayons X de la perturbation créée dans le réseau d'un cristal unique de fer par le polissage mécanique ou anodique (32), nous avons, pour fixer les idées, étendu ces résultats à un réseau polycristallin et admis que :

— Au poli mécanique à l'émeri 4 correspond dans le réseau cristallin une zone perturbée d'épaisseur environ 100μ .

— Au poli mécanique au potée 1 correspond une profondeur d'abrasion d'environ 50μ .

— Au poli mécanique au potée 0000 correspond une profondeur d'abrasion d'environ 10μ .

— Quant au poli anodique, il n'apporte aucune perturbation dans le réseau cristallin et correspond à une valeur nulle de la profondeur d'abrasion.

Les courbes ainsi obtenues sont celles de la figure 25.

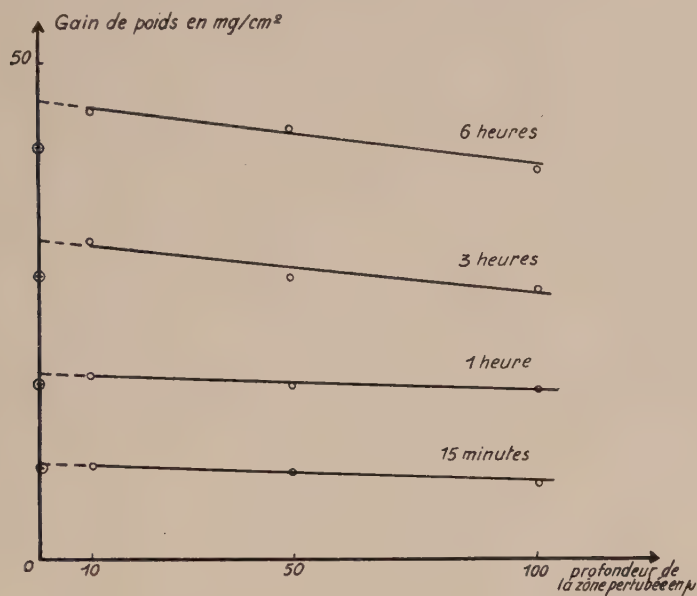


Fig. 25. — Courbes de variation de la vitesse d'oxydation en fonction de l'écroutissage superficiel pour diverses durée d'oxydation

La vitesse d'oxydation croît quand la profondeur de la zone perturbée par le polissage diminue; le point obtenu par polissage anodique ne se place pas dans le prolongement de la courbe, mais nettement au-dessous.

Les résultats ainsi obtenus étant très reproductibles, nous en verrons l'interprétation dans un chapitre ultérieur.

CHAPITRE II

INFLUENCE D'UN ÉCROUISSAGE PAR TRACTION

Pour compléter les résultats obtenus dans le cas d'un écouissage superficiel grossier, tel que celui réalisé sur les échantillons polis mécaniquement, nous avons étudié l'influence d'un écouissage en profondeur des échantillons sur la vitesse d'oxydation.

Un barreau de fer Armco de 8 mm de diamètre était laminé en plaques minces de 1 mm d'épaisseur dans lesquelles des éprouvettes de la forme habituelle (1 cm de large et environ 5 cm de long) étaient taillées. Ces éprouvettes étaient ensuite recuites pendant 1 heure à 850° dans de l'hydrogène pur et sec. Après avoir tracé, à la machine de traction Amsler la courbe allongement — effort d'une de ces éprouvettes, on faisait subir aux éprouvettes les tractions suivantes :

— a) Correspondant à une charge légèrement supérieure à la limite élastique E.

— b) Correspondant à la traction $E + \frac{R - E}{3}$ où R est la charge de rupture.

— c) Correspondant à la traction $E + \frac{2}{3} (R - E)$.

Tous les essais étaient faits en double et on obtenait ainsi deux séries d'éprouvettes ayant été soumises aux mêmes efforts. Après polissage anodique et examen d'une de ces séries aux rayons X, les éprouvettes étaient découpées en plaquettes d'environ 1 cm $\times$ 1 cm, puis oxydées à une température de 850°, durant des temps croissants, soient :

5 minutes, 10 minutes, 20 minutes, 30 minutes, 1 heure.

La vitesse d'oxydation était repérée par la méthode pondérale.

Pour juger de l'influence éventuelle de l'un des facteurs de l'écrouissage, à savoir la désorganisation du réseau cristallin, la 2^e série d'éprouvettes était soumise à un recuit à 600° pendant 2 heures, dans de l'hydrogène pur et sec. Ensuite, après polissage anodique et examen aux rayons X, elles étaient préparées et oxydées exactement de la même manière que celles de la 1^{re} série.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

§ 1. — EXAMEN AUX RAYONS X

Les éprouvettes étudiées étaient examinées au moyen de la méthode de DEBYE-SCHERRER en retour, avec le rayonnement K_{α} du cobalt.

— *État initial.* — Le diagramme correspondant à un échantillon de fer pur recuit et parfaitement cristallisé montre des anneaux DEBYE-SCHERRER finement ponctués sur tout leur pourtour, sans aucune trace de continuité (diagramme n° 1). Le doublet $\alpha_1\alpha_2$ est nettement résolu.

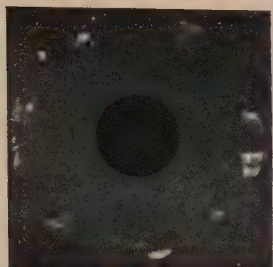


Diagramme 2
Charge appliquée = $E + \varepsilon$

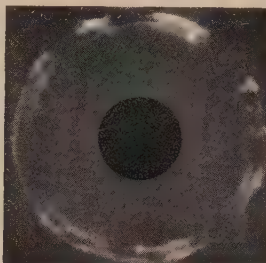


Diagramme 3
Charge appliquée $E + \frac{R \cdot E}{3}$

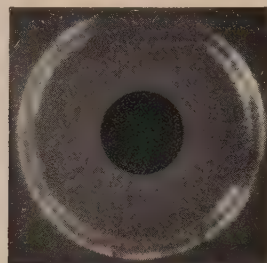


Diagramme 4
Charge appliquée = $E + \frac{2}{3}(R \cdot E)$

— 1 — *Avant recuit.* — On observe, pour la traction *a*), un rassemblement des taches en certains points, peu nombreux, des anneaux DEBYE-SCHERRER, la résolution du doublet $\alpha_1\alpha_2$ restant très nette (diagramme n° 2).

Pour la traction *b*), les taches précédentes se sont allongées le long des anneaux DEBYE-SCHERRER; elles sont toujours renforcées et le doublet $\alpha_1\alpha_2$ reste nettement résolu (diagramme n° 3).

Pour la traction *c*) enfin, les anneaux DEBYE-SCHERRER sont presque continus; il subsiste néanmoins des renforcements dans les anneaux indiquant des orientations préférentielles; le doublet $\alpha_1\alpha_2$ est toujours net (diagramme n° 4).

— 2 — *Après recuit.* — On observe, en gros, pour chacune des tractions *a*), *b*), *c*), les mêmes résultats que dans le cas où les éprouvettes n'avaient pas subi de recuit. D'une façon générale, les taches ou renforcements observés pour les tractions *a*) ou *b*) et *c*) sont plus nombreux, et les anneaux DEBYE-SCHERRER plus continus, indiquant un commencement de destruction de l'orientation observée avant le recuit (diagrammes n° 5, 6, 7). Le doublet $\alpha_1\alpha_2$ est toujours nettement résolu.

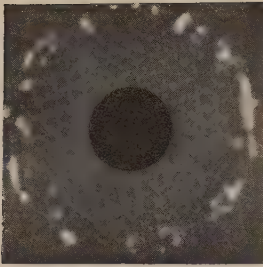


Diagramme 5

Charge appliquée = $E + \varepsilon$

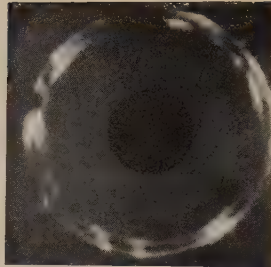


Diagramme 6

Charge appliquée = $E + \frac{R \cdot E}{3}$

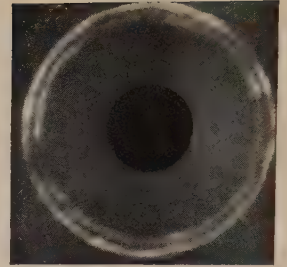


Diagramme 7

* Charge appliquée = $E + \frac{2}{3} (R \cdot E)$

§ 2. — VITESSES D'OXYDATION

Les résultats obtenus, pour les vitesses d'oxydation, par mesure du gain de poids en mg/cm^2 sont les suivants :

Avant recuit.

t	gain de poids en mg/cm^2			
	Métal normal	$E + \varepsilon$ (A % = 1,2)	$E + \frac{R - E}{3}$ (A % = 4,4)	$E + \frac{2}{3} (R - E)$ (A % = 9)
5 m.	3,85	6,41	6,65	5,33
10 m.	5,74	8,94	7,86	7,28
20 m.	8,62	11,56	12,75	11,12
30 m.	10,20	14,86	15,43	13,42
60 m.	18,11	19,33	20,36	18,85

Après recuit.

t	Gain de poids en mg/cm^2			
	Métal normal	$E + \varepsilon$ (A % = 1,9)	$E + \frac{R - R}{3}$ (A % = 4,1)	$E + \frac{2}{3} (R - E)$ (A % = 7,4)
5 m.	3,85	5,46	6,97	5,95
10 m.	5,74	8,12	8,80	9,15
20 m.	8,62	13,05	13,24	12,16
30 m.	10,20	14,54	14,70	12,24
60 m.	18,11	20,02	20,29	18,89

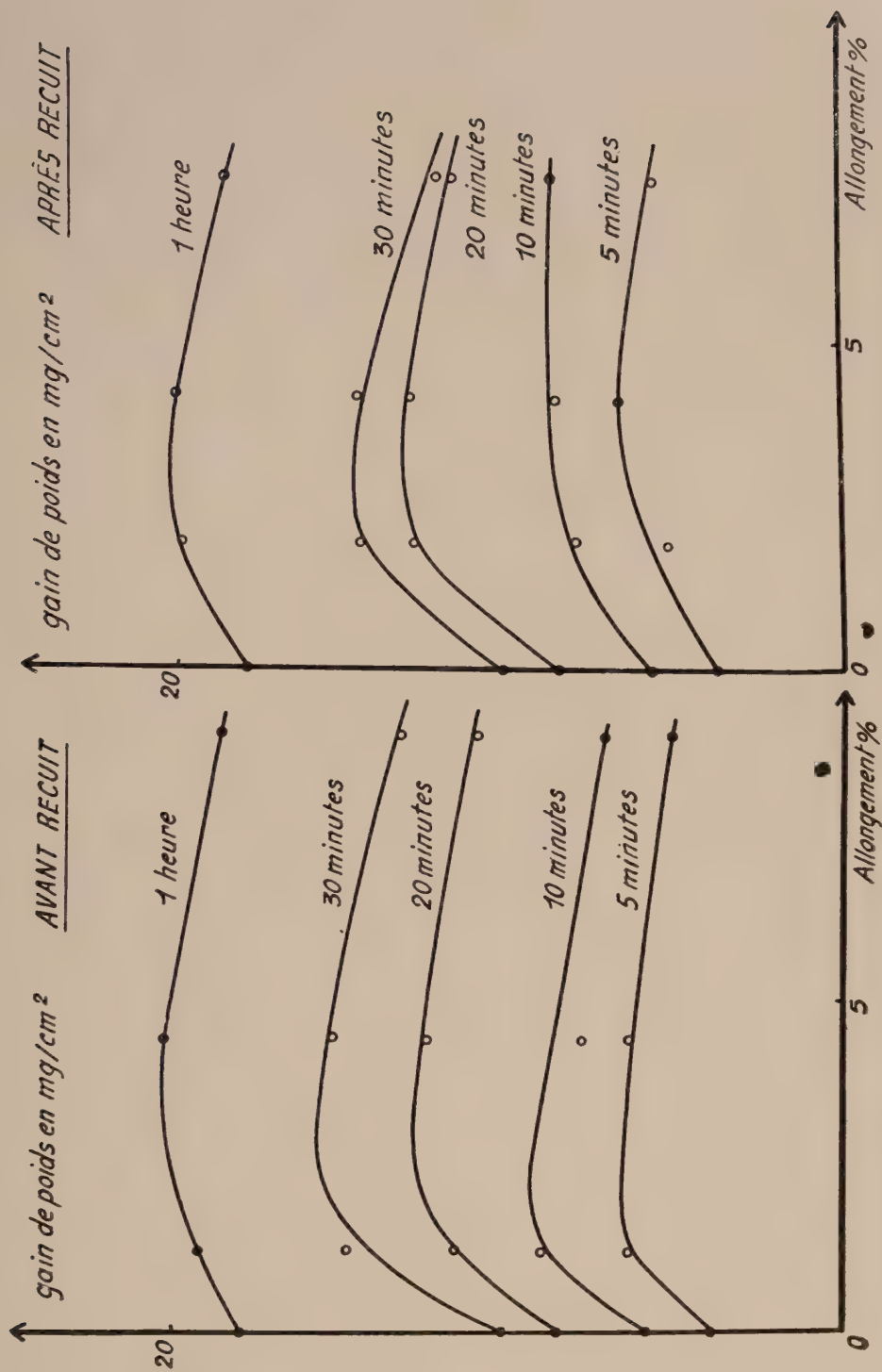


Fig. 26. — Courbes de variation de la vitesse d'oxydation en fonction de l'allongement avant et après recuit

Si, comme précédemment, l'on trace, pour chaque durée d'oxydation, la courbe donnant la vitesse d'oxydation mesurée par le gain de poids en mg/cm^2 en fonction de l'écouissage mesuré par l'allongement relatif de l'éprouvette, on obtient deux séries de courbes ayant même allure et à peu près mêmes ordonnées que ce soit avant ou après recuit (*fig. 26*).

On voit que la vitesse d'oxydation croît d'abord assez rapidement; passe par un maximum, puis décroît lentement et régulièrement; le maximum correspond à un écouissage légèrement supérieur à la limite élastique du métal : il se situe à peu près de la même manière, que l'éprouvette ait été ou non recuite après traction.

CHAPITRE III

INFLUENCE D'UN ÉCROUISSAGE PAR LAMINAGE

Un barreau de fer Armco de 8 mm de diamètre était laminé en plaquettes de 2 mm d'épaisseur, qui étaient recuites pendant 1 heure à 900° dans un courant d'hydrogène pur et sec, puis polies anodiquement de manière à éliminer toute trace d'impureté superficielle. Puis, l'on faisait subir aux plaquettes ainsi obtenues, deux par deux, des laminages successifs et modérés à froid, pour réduire la section de :

a) 27,5 % b) 49,8 % c) 73,3 %.

Comme dans le cas des essais de traction, une des deux séries d'éprouvettes ainsi obtenues était examinée aux rayons X, découpée en échantillons d'environ 1 cm sur 1,5 cm puis oxydée à 850° pendant des durées croissantes de :

5 minutes, 10 minutes, 20 minutes, 30 minutes, 1 heure.

L'autre série était soumise à un recuit de 2 heures à 600° dans de l'hydrogène pur et sec, dans le but d'éliminer un des facteurs de l'écroissage, la désorganisation du réseau cristallin. Après ce recuit, les éprouvettes étaient examinées aux rayons X, découpées de la même façon que précédemment, puis oxydées à la même température et durant les mêmes temps.

Les vitesses d'oxydation étaient repérées par la mesure de l'accroissement du poids de l'échantillon pendant l'oxydation.

Les résultats obtenus sont les suivants :

§ 1. — EXAMEN AUX RAYONS X

Comme pour les essais de traction, les éprouvettes sont étudiées par la méthode de Debye-Scherrer en retour avec le rayonnement $K\alpha$ du cobalt.

— 1 — *Avant recuit.* — Dès le premier laminage a), on observe que le doublet $\alpha_1\alpha_2$ n'est plus nettement résolu. Les anneaux deviennent flous. On constate en outre un renforcement de ces anneaux suivant deux positions symétriques (diagramme n° 8).

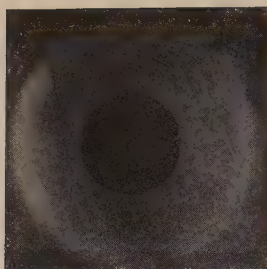


Diagramme 8
Réduction de section = 27,5 %

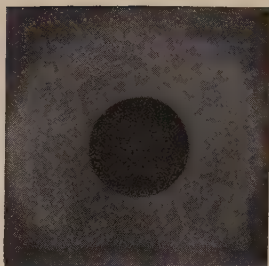


Diagramme 9
Réduction de section = 49,8 %

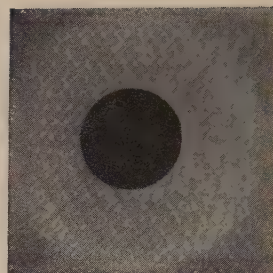


Diagramme 10
Réduction de section = 73,3 %

Quand le laminage est plus poussé *b)*, les anneaux Debye-Scherrer deviennent très flous; il n'est plus possible de distinguer le doublet $\alpha_1\alpha_2$; il subsiste un certain renforcement des anneaux Debye-Scherrer dans deux positions symétriques (diagramme n° 9).

Pour le dernier laminage enfin *c)*, il devient très difficile de distinguer les anneaux Debye-Scherrer qui sont très flous et très diffus; on observe toujours un renforcement de ces anneaux, visible surtout, cette fois, en un point du diagramme (diagramme n° 10).

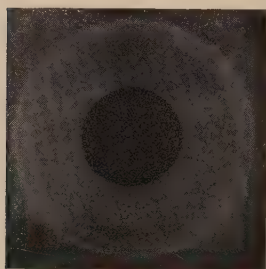


Diagramme 11
Réduction de section = 27,5 %

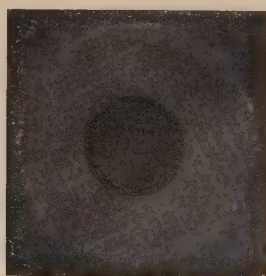


Diagramme 12
Réduction de section = 49,8 %

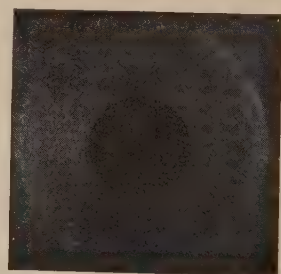


Diagramme 13
Réduction de section = 73,3 %

— 2 — *Après recuit.* — Pour le premier laminage *a)*, on constate que les anneaux Debye-Scherrer sont nets et continus; le doublet $\alpha_1\alpha_2$ est nettement résolu; enfin, le renforcement observé avant recuit subsiste, mais fortement atténué (diagramme n° 11).

Dès que l'on passe au laminage *b)*, on voit que les anneaux Debye-Scherrer ne sont plus continus; on obtient des anneaux finement ponctués caractéristiques d'une cristallisation normale du métal; le doublet $\alpha_1\alpha_2$ est nettement résolu. Il subsiste des vestiges des renforcements visibles avant recuit, se décelant en particulier par la présence de deux portions continues d'anneaux de Debye-Scherrer (diagramme n° 12).

Quand on arrive au laminage c), on obtient encore des anneaux Debye-Scherrer finement ponctués; le doublet $\alpha_1\alpha_2$ est toujours bien résolu. Les renforcements visibles avant recuit subsistent en partie et constituent des portions continues d'anneaux de Debye-Scherrer (diagramme n° 13).

§ 2. — VITESSES D'OXYDATION

Si l'on repère les vitesses d'oxydation par la mesure du gain de poids de l'échantillon étudié en mg/cm^2 , on obtient les chiffres suivants, en fonction de la réduction de section % :

Avant recuit :

t	Gain de poids en mg/cm^2			
	0 %	27,5 %	49,8 %	73,3 %
5 m.	5,00	5,30	6,61	7,74
10 m.	7,57	7,77	8,55	9,25
20 m.	11,55	12,43	13,43	14,54
30 m.	12,94	15	15,25	16,18
60 m.	18,14	21,18	21,01	23,23

Après recuit.

t	Gain de poids en mg/cm^2			
	0 %	27,5 %	49,8 %	73,3 %
5 m.	5,00	5,43	6,76	7,47
10 m.	7,57	7,86	8,29	9,59
20 m.	11,55	11,62	13,83	14,73
30 m.	12,94	15,68	15,61	19,99
60 m.	18,14	20,13	21,51	23,26

Si nous traçons maintenant, pour chaque durée d'oxydation, la courbe donnant la vitesse d'oxydation mesurée par le gain de poids en mg/cm^2 en fonction de l'érouissage représenté par la réduction de section %, nous obtenons deux séries de courbes ayant même allure, avant ou après recuit (*fig. 27*).

La vitesse d'oxydation croît régulièrement avec la réduction de section; l'amplitude de la variation est la même, que le métal ait été ou non recuit partiellement après laminage.

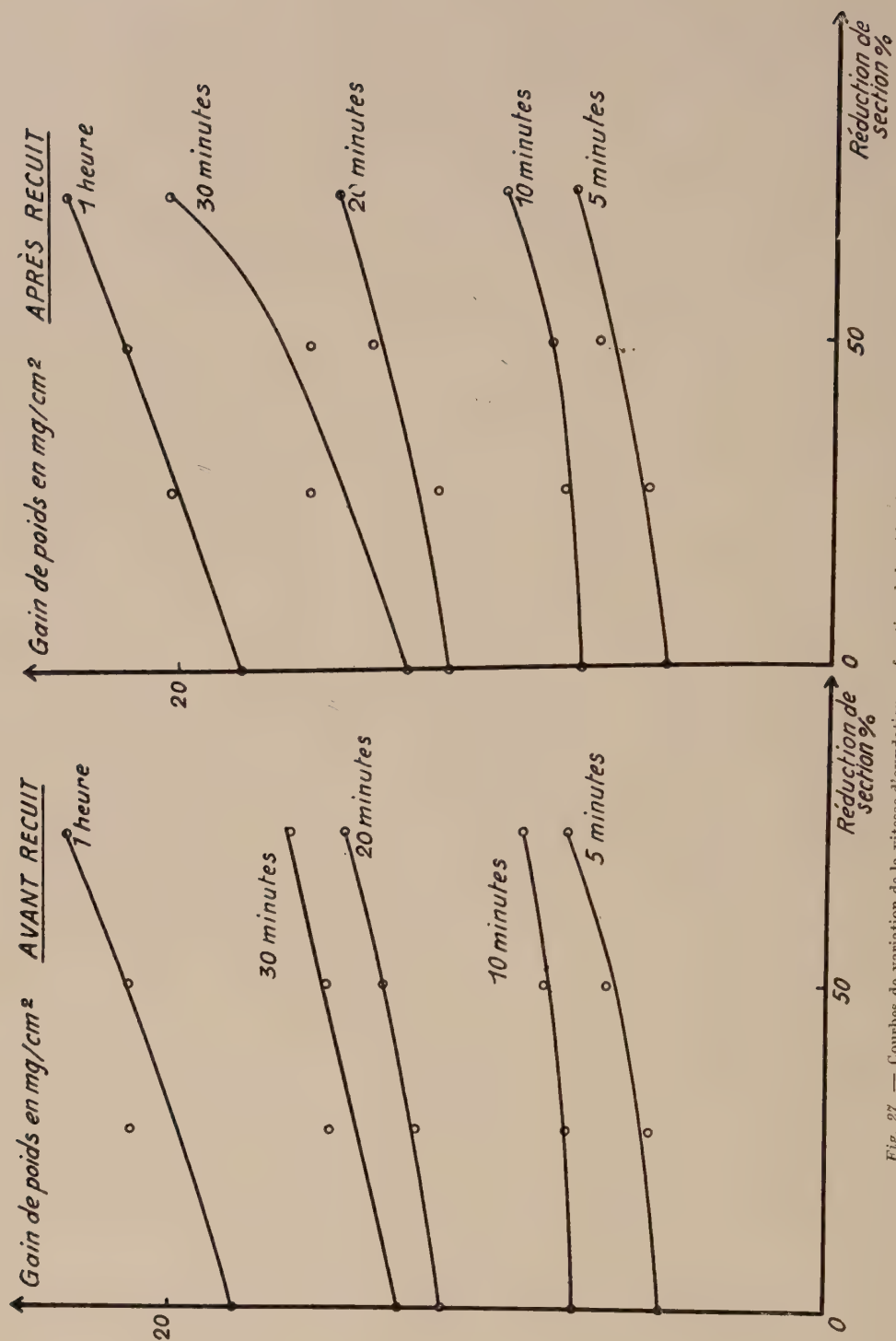


Fig. 27. — Courbes de variation de la vitesse d'oxydation en fonction de la réduction de section avant et après recuit

CHAPITRE IV

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

§ 1. — ESSAIS DE TRACTION

Sur les courbes donnant, pour chaque durée d'oxydation, la vitesse d'oxydation en fonction de l'écrouissage, on constate qu'à un certain allongement correspond un maximum de la vitesse d'oxydation. Si l'on recuit le métal pendant un certain temps à 600°, on observe les mêmes phénomènes avec la même amplitude et les mêmes valeurs de la vitesse d'oxydation. La cause de cette variation de la vitesse d'oxydation survit donc au recuit. Il est donc nécessaire, pour aller plus avant, de discriminer les effets de l'écrouissage et du recuit sur la structure du métal.

On sait que les effets du travail mécanique à froid se ramènent aux trois types de perturbations suivantes :

- a) *Perturbation du réseau cristallin* dont les plans se déforment.
- b) *Morcellement des grains cristallins* qui se fragmentent de façon irrégulière.
- c) *Rotation des grains cristallins* avec orientation dans le sens de la sollicitation.

Ces perturbations peuvent se produire dans un ordre variable suivant la nature du métal et les conditions de la déformation.

Quant aux effets du recuit, ils se présentent aussi de trois façons, mais l'ordre des phénomènes observés est presque toujours le suivant :

- a) *Restauration du réseau cristallin* dont les plans retrouvent leur régularité.
- b) *Grossissement des grains*.
- c) *Disparition de l'orientation préférentielle des grains*.

Si l'on observe les diagrammes obtenus aux rayons X pour les éprouvettes ayant subi des tractions croissantes, on constate que :

— *La traction oriente d'abord la majorité des grains métalliques* : en effet, on observe sur le diagramme n° 2 des taches dispersées et renforcées, les anneaux Debye-Scherrer n'ayant aucun aspect de continuité; ces taches sont dues à la superposition des taches individuelles correspondant à un certain nombre de grains orientés dans le même sens.

— *La traction morcelle ensuite les grains cristallins en les désorientant* : en effet, sur le diagramme n° 3, on constate que les taches précédentes se sont allongées, tandis qu'apparaît la continuité des anneaux Debye-Scherrer. Cet effet s'accroît sur le diagramme n° 4, où sur des anneaux Debye-Scherrer presque continus, on observe des secteurs renforcés. Il est à remarquer d'ailleurs que l'effet de morcellement des tractions utilisées n'est pas considérable, puisque l'on obtient toujours des anneaux assez nets et un doublet $\alpha_1\alpha_2$ bien résolu.

Si l'on examine alors les diagrammes correspondant aux éprouvettes qui ont subi le recuit de 2 heures à 600°, on voit que :

— *Le recuit désoriente légèrement les grains cristallins orientés par la traction* : en particulier, sur le diagramme n° 5 correspondant au maximum d'orientation des grains, on voit des taches distinctes en plus grand nombre que sur le diagramme n° 2. Sur le diagramme n° 6, on constate de même un plus grand nombre de renforcements que sur le diagramme n° 3; enfin, sur le diagramme n° 7, les anneaux sont presque continus.

— *Le recuit provoque une légère recristallisation des grains morcelés par la traction* : en effet, en particulier sur les diagrammes n° 6 et 7, on observe que les anneaux Debye-Scherrer sont plus nets, moins flous et le doublet $\alpha_1\alpha_2$ est mieux résolu.

D'après l'examen de ces diagrammes effectués avant et après recuit, on peut dire que seul le facteur perturbation du réseau cristallin est éliminé par le recuit. Les deux autres facteurs de l'érouissage : morcellement et orientation des grains cristallins, subsistent à peu près inchangés après recuit.

D'autre part, l'examen des courbes de la vitesse d'oxydation en fonction de l'érouissage (*fig. 26*) montre que la cause de la variation de la vitesse d'oxydation survit au recuit; il semble donc que morcellement et orientation, ou un seul de ces facteurs peut-être, soient causes de cette variation. De plus, si l'on examine simultanément les diagrammes et les courbes, on constate que le maximum de la vitesse d'oxydation correspond, à peu de chose près, aux diagrammes n° 2 et 5 où l'on observe un maximum de l'effet d'orientation dû à la traction. Ensuite, l'effet d'orientation diminue et le morcellement croît tandis que l'on augmente la force de traction exercée sur l'éprouvette; l'on constate en même temps diminution de la vitesse d'oxydation. Il semble donc que l'effet d'orientation conditionne la vitesse d'oxydation, et que l'effet du morcellement soit beaucoup moins important. Les expériences effectuées sur des échantillons laminés nous fourniront des données supplémentaires à ce sujet.

Il importe de remarquer la forme des courbes d'oxydation obtenues après recuit du métal pendant 2 heures à 600° dans l'hydrogène pur et sec confirme la forme de la courbe obtenue après oxydation du métal non recuit à 850° dans l'air (*fig. 26*, courbes 1). En effet, cette oxydation correspond, du point de vue du métal, à un recuit à 850°. Si la cause qui donne naissance aux inégalités de la vitesse d'oxydation survit à un recuit d'une heure à 850° (puisque l'on obtient la même forme de courbe qu'après une oxydation de 5 minutes) à plus forte raison doit-on observer cette permanence après un recuit de 2 heures à 600°. On aura les mêmes conclusions dans le cas d'un écrouissage par laminage ou d'un écrouissage superficiel par polissage mécanique.

§ 2. — ESSAIS DE LAMINAGE

Les courbes (*fig. 27*) donnant pour chaque durée d'oxydation la vitesse d'oxydation en fonction de l'écrouissage, montrent que l'on a, dans ce cas, croissance régulière de la vitesse d'oxydation. Après recuit à 600° du métal, on obtient les mêmes variations de la vitesse d'oxydation avec mêmes valeurs de celle-ci et même amplitude. Là encore, la cause de la variation de la vitesse d'oxydation survit au recuit, et il faut déterminer quels sont, sur la structure de nos échantillons de fer, les effets du laminage et du recuit.

Si l'on examine les diagrammes obtenus aux rayons X pour les échantillons laminés, on constate que :

— *Le laminage morcelle d'abord les grains cristallins* : on voit en effet sur le diagramme n° 8 que les anneaux Debye-Scherrer sont devenus flous; le doublet $\alpha_1\alpha_2$ ne peut être que très difficilement résolu; on constate en même temps une très légère orientation, les anneaux étant légèrement renforcés sur deux parties très allongées symétriques par rapport au centre.

— *Ensuite, le morcellement dû au laminage s'accroît tandis que l'orientation des grains apparaît nettement* : en effet, sur le diagramme n° 9, les anneaux Debye-Scherrer sont devenus très flous, et il est impossible de distinguer le doublet $\alpha_1\alpha_2$. Cependant, l'augmentation de l'orientation se traduit par le renforcement net de deux secteurs symétriques des anneaux de Debye-Scherrer. Cet effet est encore plus accentué sur le diagramme n° 10 où l'on ne distingue plus qu'un anneau, très flou, et nettement renforcé sur une de ses parties, preuve de l'existence d'une orientation nette des grains cristallins due au laminage du métal.

Si l'on étudie maintenant les diagrammes obtenus pour des échantillons laminés comme précédemment, puis recuits dans l'hydrogène pur et sec pendant 2 heures à 600°, on constate que :

— *Le recuit a provoqué principalement la recristallisation du grain métallique* : en effet, sur le diagramme n° 11, les anneaux de Debye-Scherrer sont

redevenus nets, et le doublet $\alpha_1\alpha_2$ est très facilement résolu. Mais il subsiste une certaine orientation des cristaux métalliques, visible au renforcement des anneaux sur deux parties allongées et symétriques par rapport au centre. Quant aux diagrammes n° 12 et 13, on y voit des anneaux Debye-Scherrer finement ponctués avec un doublet $\alpha_1\alpha_2$ bien résolu, indiquant une recristallisation parfaite du métal. Ces deux diagrammes seraient d'ailleurs analogues à celui du métal initial, si l'on n'y distinguait une orientation préférentielle des grains, décelable à la présence de portions d'anneaux continus de Debye-Scherrer, en plusieurs points sur le diagramme n° 12, en deux points symétriques par rapport au centre sur le diagramme n° 13, sur lequel cet effet d'orientation est le plus visible.

De l'examen de ces diagrammes, on peut déduire que le recuit a eu pour effet, dans le cas du laminage, d'éliminer deux des facteurs de l'écroissage : le facteur perturbation du réseau et le facteur morcellement des grains. Seul, subsiste le facteur d'orientation. Comme l'on observe, avant et après recuit, les mêmes variations de la vitesse d'oxydation en fonction de l'écroissage, et que la vitesse d'oxydation croît à mesure que l'effet d'orientation s'accroît (*fig. 27*), on peut affirmer que les inégalités observées pour la vitesse d'oxydation sont en corrélation avec une orientation préférentielle plus ou moins marquée des cristaux dans le métal.

En effet :

— A un maximum d'orientation dans les essais de traction, correspond un maximum de la vitesse d'oxydation.

— A une accentuation de plus en plus nette de l'orientation dans les essais de laminage correspond une augmentation régulière de la vitesse d'oxydation.

De plus, l'état de cristallisation du métal n'a pas d'influence, puisque, dans le cas du laminage où la recristallisation est particulièrement rapide, on a les mêmes valeurs de la vitesse d'oxydation, avant et après recuit.

Des expériences complémentaires effectuées sur de gros cristaux métalliques seront nécessaires pour lever toutes les indéterminations laissées par cette étude sur la question.

§ 3. — ESSAIS SUR LES ÉTATS DE SURFACE

Il nous reste maintenant à donner une interprétation des résultats obtenus sur les échantillons ayant subi des préparations tendant à leur donner différents états de surface.

D'après des travaux récents de BÉNARD, LACOMBE et CHAUDRON (32), on sait que la profondeur de la couche perturbée par polissage mécanique d'un cristal unique de fer est de l'ordre de :

— 200 μ pour le papier émeri 4.

- 100 μ pour le papier potée 1.
- 20 μ pour le papier potée 0000.

La profondeur de la couche perturbée par le polissage mécanique est fortement réduite quand il s'agit d'un métal polycristallin. Nous avons convenu de prendre ici comme profondeurs de la couche perturbée les valeurs de :

- 100 μ pour le papier émeri 4.
- 50 μ pour le papier potée 1.
- 10 μ pour le papier potée 0000.

comme étant les plus probables pour le métal utilisé. Il est d'ailleurs évident qu'il s'agit là uniquement de donner un ordre de grandeur de la perturbation due au polissage mécanique.

Quant au polissage anodique, il n'introduit aucune perturbation dans la cristallisation du métal sur lequel il est effectué.

Si l'on considère les courbes représentant la vitesse d'oxydation, mesurée par le gain de poids au cm^2 , en fonction de l'écrouissage (*fig. 25*), l'on observe un maximum correspondant au polissage mécanique au papier potée 0000. La vitesse d'oxydation croît régulièrement et lentement quand la profondeur de la couche perturbée est minima. Le point correspondant au polissage anodique ne se place pas dans le prolongement de la courbe obtenue, mais au-dessous de ce que l'on pouvait attendre pour une perturbation nulle. On présume que cette anomalie est due à la présence d'une légère pellicule oxydée blanchâtre, dont il est à peu près impossible d'empêcher la formation très rapide au sortir de l'échantillon du bain de polissage. Des lavages immédiats à l'eau, à l'éther ou à l'alcool, et des séchages rapides n'ont jamais pu prévenir la formation de cette pellicule.

Dans le cas des polissages mécaniques, on ne peut imputer les inégalités de la vitesse d'oxydation aux différences de structure microgéométrique de la surface de l'échantillon oxydé, puisqu'à une plus grande surface correspond une plus faible vitesse d'oxydation. Il n'est pas impossible, comme le faisaient remarquer les travaux cités plus haut, que le polissage mécanique fasse apparaître une orientation des grains superficiels et que les inégalités observées pour la vitesse d'oxydation soient imputables à cette orientation. On rejoindrait ici les conclusions déjà formulées dans le cas de l'écrouissage provoqué par laminage ou traction.

Ces faits mettent également en évidence l'importance de la pellicule formée dès les débuts de l'oxydation, puisque les inégalités observées se maintiennent et même s'accroissent après plusieurs heures d'oxydation, quand la couche perturbée superficiellement a disparu depuis longtemps.

CONCLUSION

L'étude de la structure des pellicules d'oxydes formées à l'air à haute température sur le fer nous a permis d'établir les faits suivants :

1° *La structure de la pellicule dépend essentiellement de la température d'oxydation.* Nous avons décrit un certain nombre d'aspects caractéristiques que l'on rencontre entre 650° et 1 050°. Les courbes donnant la variation de l'épaisseur relative des différentes couches en fonction de la température montrent un changement brusque dans la structure de la pellicule au point A₃, à 910°, les oxydes supérieurs Fe₂O₃ et Fe₃O₄ se développant au détriment de la couche de FeO à partir de cette température.

2° *Les lois de croissance de l'ensemble de la pellicule et de la couche de FeO en fonction du temps sont paraboliques au-dessous de 900°, Celles des couches de Fe₂O₃ et Fe₃O₄ sont linéaires.* Ces différences qui n'avaient encore jamais été signalées peuvent s'expliquer en comparant vitesses de diffusion et vitesses d'oxydation dans chaque couche.

Le tracé des isothermes relatives à FeO nous a permis de tracer la droite $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ et de calculer la chaleur de diffusion Q dans la couche de FeO :

$$Q = 36.000 \text{ calories.}$$

3° L'étude des pellicules correspondant à de faibles durées d'oxydation nous a permis de mettre en évidence une anomalie dans la structure de celles-ci au voisinage du point A₃ : *à cette température, c'est l'oxyde Fe₃O₄ qui se forme sur le métal dès le début de l'oxydation : aux températures inférieures et supérieures, c'est FeO qui apparaît dans les mêmes conditions.*

On constate d'autre part l'existence d'une période d'induction durant laquelle les valeurs trouvées pour les différentes grandeurs étudiées ne se placent pas dans le prolongement de celles obtenues dans la période de régime. Cette période est plus ou moins longue suivant la température étudiée.

4° *Les modifications de la structure du métal, dues au travail mécanique à froid, entraînent des variations de la vitesse d'oxydation.* Un polissage mécanique entraîne une diminution de la vitesse d'oxydation en raison inverse de la grosseur de l'abrasif. Après traction, la vitesse d'oxydation passe par un maximum pour un écrouissage légèrement supérieur à la limite élastique du métal. Après laminage, la vitesse d'oxydation croît régulièrement avec la réduction de section. Des essais effectués sur des échantillons partiellement recuits après travail à froid montrent que l'amplitude des variations n'est pas changée par ce traitement et qu'elles ne peuvent être attribuées, ni au morcellement des grains, ni au trouble du réseau. L'existence d'orientations préférentielles dans le métal semble bien être à l'origine de ces variations.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. B. PILLING et R. E. BEDWORTH. — *J. Inst. Metals*, t. 29, 1923, p. 529.
- (2) Voir entre autres :
W. H. J. VERNON. — *J. Chem. Soc.*, t. 130, 1926, p. 2 273.
W. FEITKNECHT. — *Z. Electrochem.* t. 35, 1929, p. 142.
J. S. DUNN. — *Proc. roy. Soc.*, t. III, 1926 (A), p. 210. — *Journ. Inst. Metals*, t. 46, 1931, p. 25.
A. L. DIGHTON et H. A. MILEY. — *Trans, Electrochem. Soc.*, t. 81, 1942, p. 321.
- (3) Voir entre autres :
W. H. J. VERNON. — *Trans. Faraday Soc.*, t. 23, 1927, p. 152.
A. STEINHEIL. — *Ann. Physik*, t. 19, 1934, p. 455.
N. F. MOTT. — *Trans. Faraday soc.*, t. 35, 1939, p. 1 175; t. 36, 1940, p. 472.
- (4) Voir entre autres :
G. VALENSI. — *C. R. Acad. Sc.*, 201, 1935, p. 602;
203, 1936, p. 309;
203, 1936, p. 1.154.
Bull. Soc. Franç. Chim. (5), t. 3, 1936, p. 1 405.
C. WAGNER. — *Z. Physik. Chem.* (B), t. 21, 1933, p. 25.
- (5) Voir, entre autres :
G. CHAUVENET et G. VALENSI. — *C. R. Acad. Sc.*, 205, 1937, p. 317.
G. CHAUVENET. — *Thèse, Caen*, 1942.
- (6) Voir, entre autres :
K. HEINDLHOFFER et B. M. LARSEN. — *Am. Soc. Steel Treating*, t. 21, 1933, p. 865.
T. LIMORI. — *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research*, t. 34, 1937, p. 60.
A. STEINHEIL. — *Op. Cit.*
G. I. FINCH et A. G. QUARREL. — *Proc. Phys. Soc.*, t. 46, 1934, p. 148.
W. H. J. VERNON. — *Trans. Faraday Soc.*, t. 31, 1935, p. 1 668.
- (7) Voir entre autres :
W. H. J. VERNON, E. I. AKEROYD et E. G. STROUD. — *J. Inst. Metals*, t. 65, 1939, p. 65.

- H. H. von BAUMBACH et C. WAGNER. — *Z. Physik. Chem. (B)*, t. 22, 1933, p. 199.
- W. H. J. VERNON. — *Trans. Faraday Soc.*, t. 31, 1935, p. 1 677.
- (8) M. B. PILLING et R. E. BEDWORTH. — *Op. Cit.*
J. S. DUNN. — *Op. Cit.*
- (9) Voir entre autres :
M. P. PILLING et R. E. BEDWORTH. — *Op. Cit.*
K. HEINDLHOFFER et B. M. LARSEN. — *Op. Cit.*
- (10) G. VALENSI. — *Op. Cit.*
- (11) G. CHAUVENET. — *Op. Cit.*
- (12) Voir entre autres :
C. WAGNER. — *Op. cit.*, et *Trans. Faraday Soc.*, t. 34, 1938, p. 851.
- (13) Voir entre autres :
W. H. J. VERNON, E. I. AKEROYD et E. G. STROUD. — *Op. cit.*
- (14) N. F. MOTT. — *Op. cit.*
- (15) Voir entre autres :
A. L. DIGHTON et H. A. MILEY. — *Op. cit.*
C. G. CRUZAN et H. A. MILEY. — *J. Applied Phys.*, t. II, 1940, p. 631.
- (16) A. KRUPKOWSKI et J. JASZCZUROWSKI. — *Congrès international des Mines et de la Métallurgie*, Paris, 1935.
- (17) PASCAL. — *Traité de Chimie minérale*, t. IX, p. 709 et suivantes.
- (18) A. PORTEVIN, E. PRETET et H. JOLIVET. — *Rev. Métallurgie*, 1934, 31, p. 101, 186 et 219.
- (19) L. B. PFEIL. — *J. Iron Steel Inst.*, t. 119, 1929, p. 501, t. 123, 1931, p. 237.
- (20) K. FISCHBECK et F. SALZER. — *Metallwirtschaft*, t. 14, 1935, p. 733, 753.
SCHEIL. — *Z. f. Metallkunde*, t. 29, 1937, p. 209.
- (21) H. R. NELSON. — *J. Chem. Phys.*, t. 6, 1938, p. 606; *Nature*, t. 139, 1937, p. 30.
- (22) R. JACKSON et A. G. QUARREL. — *J. Iron Steel Inst.*, t. 4, spec. rep. 24, p. 65.
- (23) R. F. MEHL, E. L. Mc CANDLESS et F. N. RHINES. — *Nature*, t. 134, 1934, p. 1 009.
R. F. MEHL et E. L. Mc CANDLESS. — *Nature*, t. 137, 1936, p. 702.
- (24) U. R. EVANS. — *Metallic Corrosion, Passivity and Protection*, Londres, 1937.

- (25) P. CHEVENARD. — *Métaux et Corrosion*, t. 215, 1943, p. 121.
- (26) G. CHAUDRON. — *Métaux et corrosion*, 1942, 17, 37, 89 et 155.
- (27) Mme A. MICHEL, J. BÉNARD et G. CHAUDRON. — *Bull. Soc. franc. Chim.* (5).
t. II, 1944, p. 175.
- (28) G. CHAUDRON. — *Ann. Chim.* t. 16 (1921), 221.
- (29) SCHEIL. — *Op. cit.*
- (30) J. BÉNARD. — *Thèse Paris*, 1939 et *Ann. Chim.*, t. 12 (1939), 5.
- (31) N. T. BELAIEW. — *Bull. Soc. Franc. Minéralogie*, t. 64, 1942, p. 200.
- (32) J. BÉNARD, P. LACOMBE et G. CHAUDRON. — Journées des États de Surface.
Paris, octobre 1945, p. 73.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

THÉORIES ÉLECTRONIQUES DE L'OXYDATION

d'après WAGNER et MOTT

Vu et approuvé :

Paris, le 20 Juin 1947

Le Doyen de la Faculté des Sciences

JEAN CABANNES

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris

JEAN CABANNES

IMP. KELLER - PARIS

